ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CINQUIÈME SÉRIE.

1879.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
WURTZ, BERTHELOT, PASTEUR,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

CINQUIÈME SÉRIE. — TOME XVIII.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1879

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES PHOTOMÉTRIQUES

SUR

LES FLAMMES COLORÉES.

PAR M. GOUY.

INTRODUCTION.

Les premières recherches photométriques un peu complètes sont dues à Bouguer [1], et la méthode qu'il a employée est devenue la base des procédés photométriques communément usités aujourd'hui. Pour comparer deux sources de lumière, Bouguer les plaçait derrière un écran translucide, disposé de telle sorte que chaque moitié de l'écran reçût les rayons de l'une des sources sous une incidence presque normale. En faisant varier leur distance à l'écran, il produisait l'égalité d'éclairement, et la loi du carré des distances, qu'il avait vérifiée au début de ses recherches, lui donnait le rapport du pouvoir éclairant des deux sources. Le même appareil, un peu modifié, lui permit d'étudier l'absorption de la lumière et sa réflexion sur le verre, l'eau et quelques autres substances.

Le photomètre de Bouguer a pris, depuis cette époque, diverses formes; les plus connues sont dues à Rumford et

---

[1] *Traité de la graduation de la lumière*, 1729, et *Traité des ombres et de la lumière*, 1740.

à Foucault. Ces instruments, auxquels il faut joindre le photomètre de Bunsen, donnent le pouvoir éclairant d'une source, mais non son éclat intrinsèque, et ils sont plus souvent employés aux essais industriels qu'aux recherches scientifiques.

Dans ses nombreux Mémoires sur la Photométrie [1], Arago a donné des méthodes toutes différentes et qui ont été souvent appliquées. Elles reposent sur la loi de Malus, qu'il avait commencé par vérifier. L'application de cette loi conduit à des dispositifs assez différents, suivant le but que l'on se propose ; nous allons en examiner quelques-uns.

Soient deux surfaces lumineuses a et a' dont on veut comparer les éclats intrinsèques i et i'. Plaçons devant l'œil un nicol et un prisme biréfringent, dont les sections principales feront un angle α. Nous verrons, en général, deux images de a, dont l'éclat sera pour l'une $i\cos^2\alpha$ et pour l'autre $i\sin^2\alpha$; nous verrons de même deux images de a', qui auront pour éclat $i'\cos^2\alpha$ et $i'\sin^2\alpha$. En faisant varier l'angle α, nous pourrons toujours amener deux de ces images à avoir le même éclat, par exemple la seconde et la troisième, et nous aurons $\frac{i'}{i} = \tang^2\alpha$.

Cette disposition fort simple a été employée par Arago dans diverses recherches de Photométrie astronomique, et notamment dans des mesures de l'éclat de la lumière cendrée de la Lune, comparé à l'éclat de la partie brillante. MM. de la Provostaye et Desains ont fait usage d'un appareil analogue dans leurs recherches sur les pouvoirs émissifs des métaux et de quelques autres corps pour la lumière [2]. M. Jamin a aussi appliqué ce principe dans ses recherches sur la réflexion métallique [3] et dans des expériences faites

---

(1) Tome X des Œuvres complètes.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXVIII.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIX.

avec Masson sur l'absorption des rayons homogènes [1].

On peut aussi placer deux nicols entre l'œil et l'objet lumineux, et comparer l'éclat de l'image vue à travers les nicols à l'éclat d'une lumière fixe qui sert d'unité. Cette méthode conduit nécessairement à des appareils un peu plus compliqués, mais elle a cet avantage qu'il n'y a dans le champ de la vision que les deux images qu'il faut comparer. M. Edm. Becquerel, dans ses recherches sur l'irradiation des corps incandescents et sur la phosphorescence [2], a employé un appareil fondé sur ce principe. Le photomètre de M. F. Bernard [3] appartient aussi à cette catégorie.

Dans d'autres appareils, au lieu d'apprécier l'égalité d'éclat des deux images, on les oblige à se superposer et l'on constate l'absence de polarisation dans l'image résultante. Arago a décrit un photomètre de cette espèce; il employait comme polariscope un quartz perpendiculaire à l'axe et un nicol. M. Wild [4] a construit aussi un photomètre de ce genre, dans lequel il emploie un polariscope de Savart, et qui lui a servi à étudier la transparence de l'air.

Enfin on a quelquefois employé une méthode toute différente des précédentes, et qui est fondée sur ce fait d'expérience, qu'il faut, pour que l'œil apprécie une différence d'éclat entre deux objets voisins, que cette différence soit supérieure à une fraction $\frac{1}{n}$ de leur éclat, fraction à peu près constante. D'après les expériences de Masson, n serait sensiblement indépendant de l'éclat, de la couleur, et ne dépendrait que de l'observateur. Si donc on éclaire d'abord un écran par une lumière fixe, et puis une portion

(1) JAMIN, *Traité de Physique*, 2e édition, t. III, p. 443.
(2) *Annales du Conservatoire des Arts et Métiers*, t. IV.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXV.
(4) *Poggendorff's Annalen*, t. CXVIII.

de cet écran au moyen d'une lumière supplémentaire, juste suffisante pour que la différence d'éclat soit appréciable, le pouvoir éclairant de la nouvelle lumière sera $\frac{1}{n}$ de celui de l'ancienne. Arago s'est servi de cette méthode pour la comparaison de l'éclat des diverses étoiles, dont il affaiblissait l'image jusqu'à ce qu'elle s'éteignît sur le fond du ciel. Masson a fait usage d'un appareil fondé sur ce principe dans ses recherches sur le pouvoir éclairant des étincelles électriques (1).

Tous ces appareils sont surtout applicables à la lumière blanche, mais ils peuvent aussi être employés avec des absorbants convenablement choisis pour ne laisser passer que des rayons à peu près homogènes. Toutefois, pour l'analyse complète d'un rayonnement donné, ce moyen serait sans doute impraticable, et l'on s'est préoccupé de chercher des appareils propres à mesurer l'éclat de chacun des rayons d'une source de lumière. Le premier de ces photomètres paraît avoir été construit par M. Govi (2); l'une des deux sources à comparer envoyait ses rayons à la partie supérieure d'une fente verticale, l'autre source à la partie inférieure. Cette lumière, analysée au moyen de lentilles et de prismes, donnait sur un écran deux spectres l'un au-dessus de l'autre; on pouvait comparer leur éclat dans une couleur déterminée et l'amener à l'égalité.

Le photomètre de Vierordt (3) n'est pas sans analogie avec le précédent; il consiste en un spectroscope dont la fente est formée de deux parties distinctes, l'une au-dessus de l'autre, dont la largeur est mesurée par des vis micrométriques. Chacune de ces fentes reçoit les rayons de l'une des sources; les deux spectres sont vus ensemble dans le champ de l'instrument, et on les amène à l'égalité, pour

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIV.
(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. IV.
(3) *Poggendorff's Annalen*, t. CXL.

une couleur donnée, en faisant varier la largeur des fentes. Pour faire varier l'éclat des spectres, M. Glan a adopté un autre dispositif, qui consiste à polariser la lumière sortant du collimateur et à l'analyser avec un prisme biréfringent.

M. Trannin [1] a décrit un photomètre dans lequel les deux spectres que l'on veut comparer sont sillonnés des bandes de Fizeau et Foucault; ces bandes sont complémentaires dans les deux spectres, et, comme ils ont une partie commune, les franges disparaissent dans cette partie commune si les deux spectres ont le même éclat.

Tous ces appareils ne sont applicables qu'aux spectres continus.

MM. Champion, Pellet et Grenier, sur les conseils de M. Janssen [2], ont construit un photomètre destiné à des essais de dosage du sodium par l'analyse spectrale. Les deux spectres à comparer sont produits tous deux par des flammes chargées de sodium, et les deux raies, transformées en larges bandes, se trouvent l'une à côté de l'autre, ce qui facilite l'appréciation de l'égalité d'éclat. Mais l'usage de cet appareil est limité aux raies isolées, comme la raie du sodium ou la raie du lithium.

A part cet essai de dosage du sodium, je ne connais aucune mesure photométrique faite sur des spectres discontinus, tels qu'en donnent les flammes colorées. Ce sont ces mesures qui font l'objet du présent Mémoire; il sera principalement question de la transparence des flammes colorées et des relations numériques qui existent entre leurs propriétés optiques d'une part, et de l'autre leur épaisseur et la densité de la vapeur métallique qu'elles contiennent. Relativement à leur transparence, il me suffira de rappeler l'expérience du renversement des raies de Foucault, et les Mémoires classiques de M. Kirchhoff;

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXI.
(2) *Ibid.*, t. LXXVI.

mais il y a un point de théorie qui doit nous arrêter un moment.

On sait que le spectre des vapeurs métalliques incandescentes se compose souvent de raies *nettes* ou *étroites* qui, au spectroscope, paraissent produites par un seul rayon de longueur d'onde déterminée, ou *rayon simple*. Il paraît assez généralement admis que ces raies se comportent en effet comme un rayon simple et que le principe de l'égalité des pouvoirs émissifs et absorbants pour un rayon simple permet de calculer leur éclat en fonction de l'épaisseur de la couche de vapeur qui rayonne, cette couche étant supposée homogène. Comme ce point fort important n'a pas été traité en détail par M. Kirchhoff ni par aucun autre physicien à ma connaissance, il est nécessaire de l'examiner tout d'abord.

Considérons une couche homogène de vapeur incandescente, limitée par deux plans normaux à l'axe du collimateur du spectroscope. La distance de ces deux plans est l'épaisseur de la couche, qui est supposée indéfinie dans les autres sens; il suffit d'ailleurs, dans la pratique, que ses bords ne puissent être vus d'aucun point de l'objectif du collimateur. Dans tout ce Mémoire, nous supposerons ces conditions remplies; l'éclat du spectre est alors indépendant de la distance de la couche de vapeur à la fente du collimateur; nous admettrons aussi que l'objectif du collimateur est vu de la fente sous un petit angle, ce qui est réalisé dans la pratique.

Soit un élément infiniment petit ω dans le plan focal de la lunette du spectroscope. Sur cet élément se superposent toutes les images de la fente données par les rayons dont les longueurs d'onde sont comprises entre deux nombres λ_1 et λ_2; λ_1 sera, par exemple, la longueur d'onde du rayon qui donnerait une image de la fente dont le bord droit passerait par ω, et pour λ_2 ce serait le bord gauche de l'image.

Supposons placée devant la fente du collimateur une surface indéfinie A, douée d'un pouvoir absorbant égal à l'unité et portée à la température de la couche de vapeur que nous considérons. L'élément ω recevra une infinité de rayons entre les deux rayons extrêmes λ_1 et λ_2; comme $\lambda_2 - \lambda_1$ est fort petit, tous ces rayons auront même nuance, et, d'après ce que nous savons sur les spectres continus, ils auront aussi même éclat. La quantité totale de lumière reçue par ω sera donc $\omega c(\lambda_2 - \lambda_1)$, c étant un coefficient qui dépend du choix de l'unité photométrique.

Remplaçons la surface A par notre couche de vapeur. Soit p le pouvoir émissif de la couche pour la longueur d'onde λ, c'est-à-dire le rapport de l'intensité du rayon de longueur d'onde λ émis par la couche à l'intensité du même rayon émis par A. On sait qu'on a toujours $p \leqq 1$; il faut donc, pour que l'élément ω reçoive une quantité finie de lumière, que p ait une valeur sensible pour une infinité de valeurs de λ comprises entre λ_1 et λ_2, ou, en d'autres termes, que p soit une *fonction continue* de λ. Nous aurons donc, en appelant Q cette quantité de lumière,

$$Q = \omega c \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} p\,d\lambda.$$

Il arrive souvent que p n'a que des valeurs très petites pour les longueurs d'onde qui ne sont pas comprises entre deux nombres très-voisins, λ' et λ''. Examinons ce qui arrive alors.

Nous pouvons écrire

$$Q = \omega c \left(\int_{\lambda_1}^{\lambda'} p\,d\lambda + \int_{\lambda'}^{\lambda''} p\,d\lambda + \int_{\lambda''}^{\lambda_2} p\,d\lambda \right)$$

si nous avons

$$\lambda_1 < \lambda' < \lambda'' < \lambda_2,$$

et Q est alors sensiblement égal à

$$\omega c \int_{\lambda'}^{\lambda''} p \, d\lambda.$$

L'éclat de l'image de la fente est donc indépendant de λ_1 et de λ_2, c'est-à-dire de la position du point considéré. En approchant du bord droit de l'image, on finira par avoir $\lambda_1 > \lambda'$, et l'éclat commencera à diminuer, pour se réduire, quand $\lambda_1 \overline{>} \lambda''$, à la quantité que nous avons négligée; il en sera de même pour l'autre bord. Si $\lambda'' - \lambda'$ est très-petit, l'éclat est donc sensiblement constant jusqu'au bord de l'image; on a alors une raie *nette*. C'est cet éclat de l'image, qui est égal, à un facteur constant près, à

$$\int_{\lambda'}^{\lambda''} p \, d\lambda,$$

que j'appellerai toujours l'*éclat de la raie*.

Prenons pour unité l'épaisseur de la couche que nous avons considérée jusqu'ici. Si cette couche prend l'épaisseur E en gardant la même densité et la même température, le pouvoir émissif d'un rayon simple, qui était p pour l'épaisseur 1, devient $1 - (1 - p)^E$. L'éclat de la raie devient donc

$$\int_{\lambda'}^{\lambda''} [1 - (1 - p)^E] \, d\lambda,$$

en négligeant deux termes, comme précédemment. Mais on voit que la variation de cette intégrale avec E dépend entièrement de la fonction qui lie p à λ entre λ' et λ''. Tout ce que nous pourrions en dire, c'est qu'elle tend vers une limite au plus égale à $\lambda'' - \lambda'$ quand E croît indéfiniment; mais il n'y a rien à en conclure, car les termes que nous avons négligés peuvent prendre alors une valeur finie. L'expérience, en effet, ne montre pas que p est nul en dehors des limites λ' et λ'', mais seulement qu'il est très

petit; le plus souvent même, p a une valeur sensible dans tout le spectre et forme alors les fonds ou spectres continus sur lesquels se projettent les raies ([1]).

On ne peut donc se faire une idée *a priori* de la fonction qui lie l'éclat de la raie à E, qu'en faisant une hypothèse sur la forme de la fonction p. Si l'on admet, par exemple, que p a une valeur constante p_0 entre λ' et λ'' et s'annule en dehors de ces limites, l'éclat de la raie devient

$$(\lambda'' - \lambda')[1 - (1 - p_0)^E],$$

et il varie alors comme le pouvoir émissif d'un rayon simple. Il s'accroît donc d'autant plus vite que p_0 est plus petit et tend vers une limite $\lambda'' - \lambda'$ quand E croît indéfiniment.

M. Kirchhoff paraît avoir fait choix de cette hypothèse ([2]), qui est évidemment la plus simple qu'on puisse

---

([1]) Si p n'est rigoureusement nul pour aucune valeur de λ comprise entre λ_1 et λ_2, la quantité de lumière reçue par l'élément ω tend, quand E croît indéfiniment vers la limite $\omega c(\lambda_2 - \lambda_1)$, c'est-à-dire que l'éclat du spectre finit par devenir égal à l'éclat du spectre donné par la surface A. On voit que les spectres continus des vapeurs métalliques, bien que faibles dans les circonstances ordinaires, sont essentiels à considérer dans le rayonnement des couches épaisses de vapeur.

([2]) Voici quelques fragments de ses Mémoires, dont j'emprunte la traduction aux *Annales de Chimie et de Physique*, et qui me paraissent établir clairement la manière de voir de l'éminent physicien :

« La plupart des raies brillantes paraissent notablement plus larges qu'elles ne le seraient si leur lumière était homogène dans le véritable sens du mot. » (3e série, t. LXVIII, p. 15.)

« Lorsqu'on augmente l'épaisseur de la couche de vapeur dont on étudie le spectre, l'intensité de chacune des raies brillantes du spectre s'accroît, mais d'une manière variable pour chacune d'elles. Conformément à une proposition théorique qui sera développée dans le paragraphe suivant, l'intensité des raies les plus brillantes s'accroît moins rapidement que celle des raies qui le sont moins. L'impression que produit sur notre œil une raie brillante dépend non-seulement de son éclat, mais aussi de sa largeur. Par suite, il peut arriver qu'une raie, qui pour une faible épaisseur de la couche de vapeur rayonnante est moins perceptible à l'œil qu'une autre, parce qu'elle est moins brillante, bien que plus large que cette

faire. Mais ses conséquences sont en contradiction avec les mesures photométriques qu'on trouvera dans ce Mémoire, et, de plus, de nombreuses observations spectroscopiques faites depuis cette époque ont montré que, toutes les fois que les raies dites *étroites* prennent une largeur sensible, soit par l'accroissement de l'éclat de la source de lumière, soit par l'emploi d'un spectroscope puissant, elles se présentent avec un aspect diffus et nébuleux qui a été souvent signalé et qui est en contradiction avec l'hypothèse précédente.

La discussion qui précède m'a paru nécessaire pour montrer que le principe de l'égalité des pouvoirs émissifs et absorbants pour un rayon simple n'est pas directement engagé dans la question de la transparence des flammes colorées pour les raies ou les bandes qu'elles émettent, question que nous allons étudier expérimentalement.

Ces recherches ont été faites à la Sorbonne, au laboratoire de M. Desains, dont les conseils et l'appui bienveillant m'ont été précieux, et que je suis heureux de remercier. Je dois aussi des remercîments à M. Mouton, directeur adjoint du laboratoire.

MÉTHODE PHOTOMÉTRIQUE.

J'ai fait usage successivement de deux photomètres. Le premier a été décrit sommairement dans les *Comptes*

---

dernière, atteigne, lorsqu'on augmente l'épaisseur de la couche de vapeur, un éclat supérieur à celui de la première raie. » (3e série, t. LXVIII, p. 17.)

« Qu'on se figure une flamme de sodium dont l'épaisseur peut être regardée comme infinie relativement à l'absorption des rayons qui correspondent aux lignes D, et qu'on admette que les rayons d'une source de lumière située derrière traversent cette flamme et viennent se décomposer en un spectre; la clarté des lignes D ne dépend plus alors que de la température de cette flamme. Qu'on place devant une flamme de sodium ayant la même température, le spectre ne change pas; mais que la flamme ajoutée ait une température plus basse, les lignes D paraîtront nécessairement plus obscures. » (3e série, t. LXII, p. 185.)

rendus[1]; j'indiquerai seulement le principe de cet appareil. Si l'on projette sur la fente d'un spectroscope, supposée verticale, l'image d'un compensateur de Babinet disposé de manière à donner des franges horizontales, et qu'on le fasse traverser par deux faisceaux lumineux polarisés à angle droit et dans des plans convenables, on produira un spectre rayé de franges horizontales. Chacun des faisceaux donnera un système de franges, et, les franges obscures de l'un se superposant aux franges brillantes de l'autre, on pourra toujours, en faisant varier l'intensité d'un des faisceaux dans un rapport connu, faire disparaître les franges en une portion du spectre [2]. Voici la disposition de l'appareil. Sur l'axe du collimateur d'un spectroscope sont placées les pièces suivantes : une lentille achromatique; un nicol dont la section principale est horizontale; un compensateur de Babinet d'une forme particulière, dans lequel les axes des prismes de quartz sont à 45 degrés des franges, qui sont horizontales; puis un prisme de spath achromatisé dont la section principale est horizontale, un nicol mobile au centre d'un cercle gradué et une lentille.

Entre ce dernier nicol et le prisme de spath le tube porte une branche latérale à angle droit, qui renferme un prisme à réflexion totale et une lentille. Une flamme étant placée devant cette branche latérale, la lumière qui n'est pas arrêtée par les diaphragmes traverse le prisme de spath à l'état de rayon extraordinaire; le contraire a lieu pour une flamme placée devant le nicol mobile. Les deux flammes donnent ainsi des franges complémentaires, qui passent

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIII.

(2) Ce qui distingue cet appareil du photomètre à franges de M. Trannin, c'est que, dans ce dernier photomètre, les franges sont produites par la soustraction des rayons dont les longueurs d'onde ont certaines valeurs périodiques, et l'appareil ne peut convenir qu'aux spectres continus. Dans mon photomètre, au contraire, les franges brillantes et obscures sont communes à tous les rayons, et rien n'empêche d'en faire usage pour une lumière homogène.

dans le spectre; au moyen du nicol mobile, on affaiblit l'éclat de l'une d'elles de façon à faire disparaître les franges sur l'image d'une raie déterminée.

J'ai renoncé à cet appareil, qui avait l'inconvénient d'exiger une assez grande intensité lumineuse, tandis qu'il est indispensable, dans ces recherches, de pouvoir mesurer des radiations très faibles. C'est pour réaliser cette condition que l'appareil que je vais décrire a été construit; tous les résultats donnés dans ce Mémoire ont été obtenus ou vérifiés avec lui.

La forme générale du photomètre est celle d'un spectroscope à deux prismes; les lunettes sont fixées à la manière ordinaire sur des bras portés par le pied de l'appareil. Le plateau porte un des prismes A (*fig.* 1, p. 19); le second prisme B, identique au premier, est porté par un secteur mobile autour du centre O, et qui est fixé d'autre part à un arc de cercle solidaire du bras qui porte la lunette L. On règle l'appareil de telle sorte que la face d'entrée du prisme A fasse avec l'axe du collimateur C le même angle que la face de sortie du prisme B avec l'axe de la lunette L, et qu'en même temps ces deux axes passent par les milieux de ces deux faces. Ces conditions, une fois remplies, subsistent évidemment quelque position qu'on donne au bras qui porte la lunette L, puisqu'il entraîne avec lui le prisme B. Il en résulte : 1° que, pour toutes les couleurs du spectre, le système des deux prismes A et B agit comme un seul prisme maintenu au minimum de déviation [1]; 2° que, l'axe du faisceau passant toujours par les milieux de la face d'entrée et de la face de sortie, ce faisceau n'est pas amoindri pour les couleurs extrêmes, comme cela arrive d'ordinaire avec deux prismes.

---

[1] On trouvera aux *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVI, une démonstration de ce théorème due à M. Thollon, qui a appliqué le même principe dans la construction d'un spectroscope.

Devant l'objectif du collimateur C est placé un miroir plan M, dont le bord horizontal rencontre l'axe du collimateur et qui recouvre la moitié supérieure de son objectif. Sur ce miroir se réfléchissent les rayons sortis d'un second collimateur C′, dont l'axe rencontre le bord inférieur du miroir au même point que l'axe de C. La position du miroir est telle, qu'un rayon qui suivrait l'axe de C′ se réfléchirait sur le miroir suivant le prolongement de l'axe de C. Il en résulte que, si l'on place devant les fentes de C et de C′ deux sources identiques de lumière homogène, on a dans le plan focal de la lunette L les images de ces deux fentes en coïncidence exacte.

Supposons maintenant que l'on mette l'œil dans ce plan focal et sur cette image. L'œil étant convenablement accommodé [1], on verra, à travers l'objectif de L et les prismes, la moitié inférieure de l'objectif de C et, réfléchie sur le miroir, la moitié supérieure de l'objectif de C′. Ces deux demi-cercles lumineux, que nous désignerons par *c* et *c′* (*fig.* 2), sont en général d'éclat différent. Si nous faisons varier dans un rapport connu l'éclat de l'un d'entre eux, nous pourrons les rendre également brillants, et nous aurons établi une relation entre l'éclat des deux sources de lumière placées devant nos deux collimateurs.

Pour cela, le collimateur C′ est muni de deux nicols placés de part et d'autre de la fente F′ [2]. Celui qui est placé entre la fente et l'objectif est immobile; l'autre est porté par un cercle divisé et tourne autour de l'axe du collimateur.

Pour que l'œil ne reçoive pas d'autres rayons que ceux

---

(1) L'image virtuelle de ces deux objectifs est à une distance de quelques mètres avec les dimensions adoptées. Un œil normal voit donc distinctement cette image; un œil myope aurait besoin d'un verre concave.

(2) Cette fente a toujours une largeur supérieure à $\frac{1}{4}$ de millimètre; ses bords sont aigus et noircis, en sorte que l'extinction est complète quand les nicols sont croisés, et le passage des rayons à travers la fente ne saurait nuire, dans ces conditions, au phénomène de polarisation.

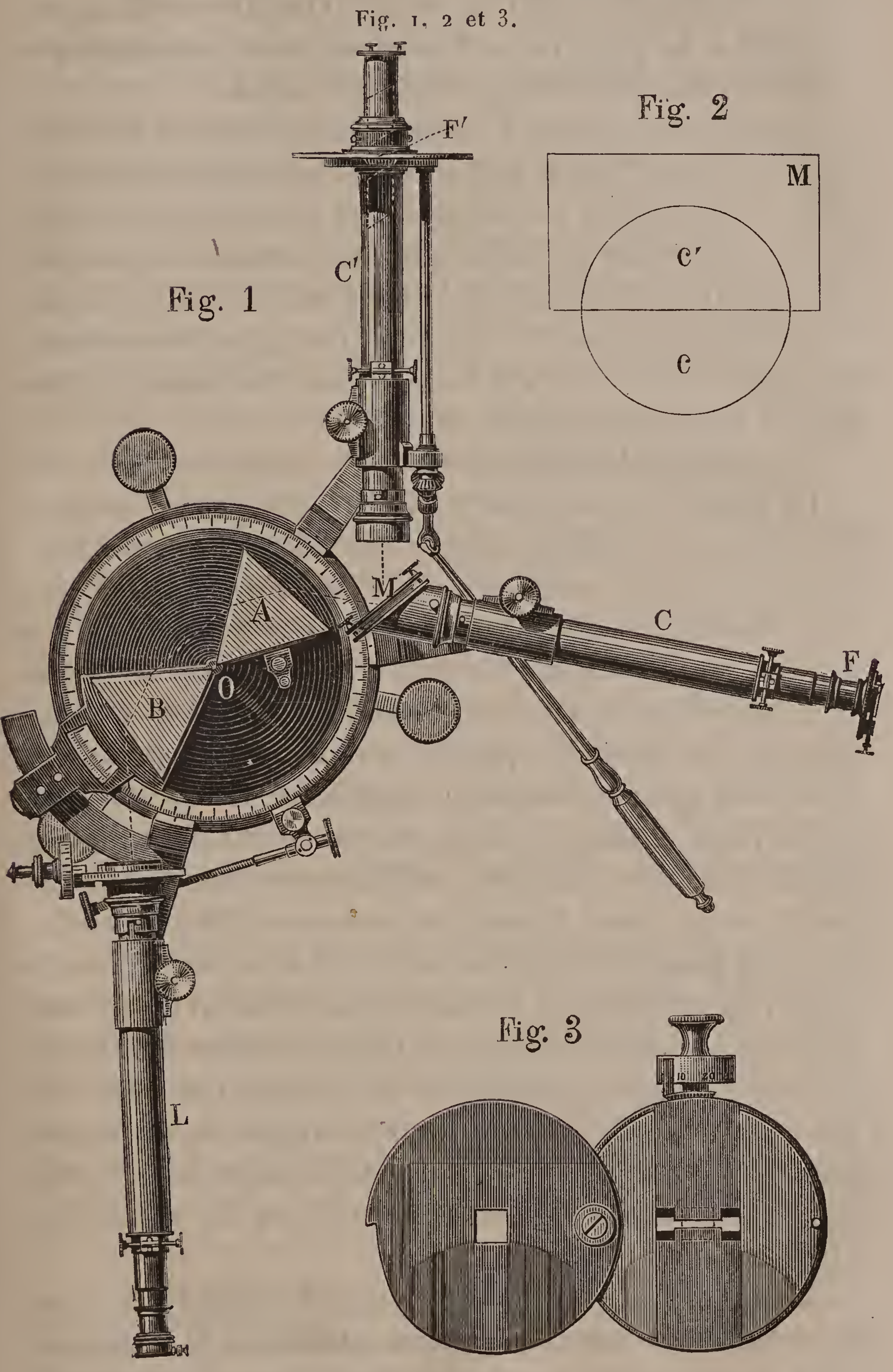
qu'on veut mesurer, on place dans le plan focal de la lunette L une fente qui remplace l'oculaire (*fig.* 3). Les lèvres de la fente n'ont qu'une hauteur de $0^{m},006$, et, au-dessous et au-dessus d'elles, se trouvent des ouvertures à travers lesquelles on observe le spectre, à l'œil nu ou à la loupe; on amène la fente sur la raie que l'on veut mesurer. Cela fait, on place un diaphragme percé d'une ouverture carrée de $0^{m},004$ de côté (marquée en pointillé sur la figure) qui ne laisse passer que les rayons qui ont traversé la fente; on place l'œil tout contre l'ouverture.

La flamme colorée que l'on étudie est toujours placée devant le collimateur C. En effet, les rayons sortis de ce collimateur n'ont à traverser que les deux prismes et l'objectif de la lunette L; ils sont donc peu affaiblis, tandis qu'il n'en est pas de même de ceux qui passent par C'. On pourrait placer devant la fente de C' une autre flamme colorée, comme nous l'avons supposé plus haut; mais cela n'est nullement nécessaire, puisqu'il suffit, pour remplir notre but, que les deux demi-cercles c et c' possèdent la même nuance. On place devant C' une lampe à gaz, système Bengel, munie d'un régulateur Giroux d'un débit de 150^{lit} à l'heure environ.

Le tube qui porte le nicol mobile est fermé par une lentille d'un foyer de $0^{m},05$; la lampe doit être placée à une distance telle que cette lentille projette l'image de la flamme sur l'objectif de C'. L'œil, pendant les expériences, voit la moitié de cet objectif; il voit donc l'image grossie d'une portion de la flamme qui est un demi-cercle de $0^{m},005$ de diamètre; il est facile de trouver au milieu de la flamme une portion de cette étendue qui ait un éclat uniforme. Pour que l'éclat de c' varie suivant la loi de Malus, il faut évidemment que cette petite portion de la flamme qui est utilisée soit toujours la même, quelle que soit la position du nicol mobile. Cela n'aurait pas lieu si la lentille était exactement centrée, à cause de la déviation

imprimée aux rayons par le nicol. Pour obvier à cet in-

Fig. 1, 2 et 3.



convénient, qui pouvait être grave, la lentille est montée

à coulisse sur une bonnette et peut être excentrée de manière à détruire l'effet du nicol. On fait ce réglage en mettant à la place de la flamme un point lumineux que l'œil doit voir immobile pendant la rotation.

Pendant les mesures, l'observateur fait tourner le nicol, tout en ayant l'œil à la lunette L, au moyen d'une poignée et d'un joint de Cardan. Le cercle gradué tourne devant un vernier fixe, éclairé par un petit miroir qui réfléchit sur lui les rayons de la lampe; la graduation étant du côté de l'observateur, les lectures se font sans dérangement. On règle l'ouverture de la fente F′, sans rien démonter, au moyen d'une clef à longue tige.

Voici de quelle manière se font les réglages.

Le miroir M est porté par trois vis de réglage munies de ressorts; on le règle de façon que les deux spectres donnés par C et par C′ se superposent dans le plan focal de L. On leur donne d'abord la même hauteur au moyen de deux des vis, qui se trouvent sur la même verticale; puis, au moyen de la troisième, on les fait coïncider couleur pour couleur. Ensuite, en inclinant plus ou moins la lunette L, on amène ces spectres à déborder également en haut et en bas de la fente oculaire, qui est rendue verticale. On place devant les fentes des deux collimateurs une flamme de soude, et on rend l'image de chacune d'elles verticale. Puis on place la lampe Bengel, en ayant soin d'utiliser le milieu de la flamme, à la hauteur où l'éclat est maximum; on place la flamme colorée, on règle la largeur des fentes, on amène la fente oculaire sur la raie que l'on veut mesurer. L'œil, placé à cette fente, distingue encore le plus souvent une différence de teinte entre les deux demi-cercles lumineux; on la fait disparaître au moyen de la troisième vis du miroir.

Avec les raies étroites, il convient de donner à la fente du collimateur une largeur plus grande qu'à la fente oculaire et de laisser la raie déborder, comme le montre la

fig. 3. De cette façon, tous les éléments de surface pris sur la fente oculaire sont identiques et jouent le même rôle, et, par suite, l'égalité d'éclat de c et de c', une fois obtenue, se maintiendra si l'œil vient à se déplacer ou si le diamètre de la pupille varie.

Avec les bandes, il est souvent plus commode de rendre plus fine la fente du collimateur et d'ouvrir la fente oculaire assez largement pour embrasser l'ensemble de la bande. Si cette bande a un éclat uniforme, tout se passe comme dans le cas précédent; mais, si elle présente de grandes inégalités d'éclat, il faut, ou bien employer une dispersion assez petite pour qu'on puisse donner à la fente oculaire une largeur de $0^m,001$ au plus, ou bien réduire à $0^m,002$ la hauteur de la fente oculaire, et, si sa largeur ne dépasse pas ce nombre, on peut admettre que le faisceau sera toujours reçu en entier dans l'œil.

Ces précautions sont nécessaires, car, l'ouverture de la pupille variant avec l'éclat de l'image, il faut, ou bien que la quantité de lumière reçue dans l'œil soit invariable, et c'est ce qui arrive avec le dernier dispositif, ou bien que cette quantité varie dans le même rapport pour les deux spectres que l'on compare, et c'est ce qu'on obtient par la première méthode, ou bien en rendant la fente oculaire assez étroite (1).

L'appareil une fois réglé, il suffit, pour passer d'une couleur à une autre, de faire mouvoir le bras qui porte la lunette L; il est muni à cet effet d'une vis de rappel. Le plateau est divisé en demi-degrés, et un vernier qui donne les minutes permet de connaître la longueur d'onde des rayons qu'on mesure. Dans le même but, l'objectif de la lunette L est muni d'une vis micrométrique qui

(1) Quand la fente oculaire est très-fine, la diffraction rend confus les bords de l'image; mais le bord horizontal du miroir reste toujours parfaitement net, et c'est l'essentiel, puisque c'est la ligne qui sépare les deux demi-cercles dont on compare l'éclat.

le fait mouvoir suivant une ligne horizontale, normale à l'axe de la lunette; on déplace ainsi le spectre d'une petite quantité exactement mesurée; pendant cette opération, le bras de la lunette est fixé au plateau par une pince.

J'ai employé, suivant les cas, des prismes de flint blanc de 60 degrés, ou des prismes de sulfure de carbone du même angle, ou enfin des prismes composés valant chacun un prisme à sulfure de carbone, dont j'ai pu disposer grâce à l'obligeance de M. Thollon. Les prismes à sulfure de carbone, qui ne peuvent guère être remplacés quand on a besoin d'une grande dispersion et d'une transparence parfaite, présentent l'inconvénient de changer rapidement d'indice, en s'échauffant sous l'influence des lampes qui entourent l'appareil et de l'opérateur lui-même; il est indispensable de ramener très-souvent la raie que l'on mesure sur la fente oculaire, au moyen de la vis de rappel. Le plus souvent, je me suis servi des prismes de flint, et quelquefois d'un seul.

Le miroir M est en verre argenté à la seconde surface ou en verre noir. Ce dernier est souvent préférable, et la faiblesse de son pouvoir réflecteur permet de ne pas rendre trop fine la fente F′, ce qui vaut mieux.

Les objectifs de C et de L ont $0^m,38$ de foyer, celui de C′, $0^m,25$. Leur ouverture libre est de $0^m,038$ (¹), mais la lunette L est diaphragmée de manière à réduire le faisceau à $0^m,032$; on a quelquefois avantage à le réduire encore. Il est indispensable que les lunettes soient noircies avec le plus grand soin pour éviter les reflets, ce qui n'est pas toujours sans difficulté.

On trouvera plus loin des résultats qui donneront une idée du degré de précision des expériences, mais il est difficile d'y démêler la part qui doit être attribuée à la

(¹) Les deux lentilles de ces objectifs doivent être collées, pour éviter la production d'anneaux de Newton, qui gêneraient dans l'appréciation de l'égalité d'éclat.

mesure photométrique elle-même. Il convient de ne pas donner à l'angle des sections principales des nicols des valeurs plus petites que 25° ou plus grandes que 75°; on ne peut donc pas mesurer directement des rapports plus petits que $\frac{1}{12}$, mais on peut dépasser beaucoup cette limite en sacrifiant un peu d'exactitude. Le vernier donne les deux minutes, mais il suffit en général de lire directement le dixième de degré (1).

Dans toutes les expériences, on cherche le rapport de deux mesures; il est donc indispensable qu'elles soient faites toutes deux de la même manière. J'avais pris l'habitude de faire mouvoir le nicol, de part et d'autre de sa position exacte, par trois ou quatre oscillations d'amplitude décroissante; d'autres opérateurs préféreront peut-être d'autres méthodes. Dans tous les cas, il est nécessaire de faire les mesures rapidement, sans quoi l'œil se fatigue et n'apprécie plus aussi bien l'égalité d'éclat (2).

PRODUCTION DES FLAMMES COLORÉES.

Pour ces recherches, il était indispensable d'avoir des flammes d'éclat constant, et qui fussent, de plus, sensiblement homogènes jusqu'à une certaine hauteur. La méthode usuelle et la méthode de Mistcherlich ne pouvaient remplir ces conditions; mais j'ai pu employer utilement des flammes produites en mettant en suspension dans le mélange combustible la poussière produite par la pulvérisation d'une solution saline.

---

(1) Il est à peine nécessaire de dire que, avant de commencer les mesures, on s'assure que, le vernier étant au zéro du cercle gradué, les sections principales des nicols sont parallèles. On le vérifie en faisant des mesures des deux côtés du zéro alternativement. L'éclat du demi-cercle c' varie donc comme $\cos^2\alpha$, α étant l'angle lu sur le cercle.

(2) Le photomètre dont il vient d'être question a été construit par M. Lutz, le premier que j'ai employé par M. Laurent, et les lampes qui seront décrites plus loin par M. Wissnegg; je leur suis obligé pour le soin qu'ils y ont apporté.

De l'air comprimé arrive dans un pulvérisateur (*Pl. I*, *fig.* 1) analogue à ceux qui sont employés pour divers usages. Il est formé d'un tube en verre effilé à un bout et muni d'une tubulure latérale par laquelle arrive l'air. Dans son axe est un tube de verre, effilé aussi, et dont l'autre bout A sort du gros tube, auquel il est fixé par un mastic résineux. Le pulvérisateur entre dans la tubulure B d'un récipient de verre, d'une capacité de 750 centimètres cubes, disposé comme l'indique la *Pl. I*, *fig.* 2. La pince C étant fermée, la solution occupe le fond du récipient; elle est aspirée et réduite en poussière par le pulvérisateur. La plus grande partie est projetée contre les parois du récipient, retombe au fond et repasse par le pulvérisateur; mais la poussière très-fine est entraînée par l'air, passe avec lui dans le ballon D, et de là dans les tuyaux ([1]).

La construction du pulvérisateur ne présente pas de difficulté. L'orifice du tube intérieur peut varier de $0^m,0002$ à $0^m,0008$. Un orifice fin donne une pulvérisation plus abondante; mais, quand on ne tient pas à cet avantage, il

---

([1]) Pour changer la solution, on enlève le ballon D, on ouvre la pince C, et, quand le récipient est vide, on y verse de l'eau et l'on fait marcher le pulvérisateur; on répéte l'opération à plusieurs reprises. C'est pour la rendre plus facile qu'on a disposé ainsi l'appareil. On voit en effet que, lorsque le récipient est exactement nettoyé, il importe peu que le ballon D ou les tuyaux ne le soient pas. La petite quantité de matière qui s'arrête dans les tuyaux et dans les autres parties de l'appareil y est maintenue constamment humide et adhère aux parois, si bien qu'il est tout à fait inutile de les nettoyer souvent, et l'on n'en a pas moins des spectres absolument purs si la solution est pure et le récipient bien propre.

Il est bon de se faire une idée de la quantité de poussière que l'air tient en suspension. En mettant dans le récipient 10 centimètres cubes d'une solution à 10 pour 100, au bout d'une heure de marche il reste encore la plus grande partie du sel. Pendant ce temps le pulvérisateur a débité de 1 à 2 mètres cubes d'air, soit 1300 à 2600 grammes; le poids du sel entraîné à l'état de poussière est donc bien inférieur à la millième partie du poids de l'air où elle est en suspension, et les flammes sont néanmoins très-brillantes.

vaut mieux donner à l'orifice un diamètre intérieur de $0^m,0006$ à $0^m,0008$, pour qu'il soit moins exposé à s'obstruer. Si cet accident arrive, on y remédie avec un fil de métal. Le tube intérieur doit être en verre mince; il ne doit être effilé qu'à son extrémité, afin de ne pas entrer en vibration, ce qui est très-nuisible. Il doit être coupé nettement, ainsi que le bout du tube extérieur, ne pas le dépasser et être bien centré; on y arrive facilement pendant que le mastic se refroidit.

Il est inutile de filtrer la solution; mais il ne faut pas qu'elle soit tout à fait saturée, car la détente de l'air produit un refroidissement qui la fait cristalliser dans le pulvérisateur. L'énergie de la pulvérisation croît rapidement avec la pression de l'air, qui varie de $0^m,20$ à $0^m,70$ de mercure. L'air est fourni par une pompe à volant, à simple effet, munie d'un réservoir de 50^{lit}. Un manomètre à air libre indique la pression; il est facile de limiter ses variations à $0^m,01$ de part et d'autre de la moyenne.

L'air chargé de poussière saline doit, pour former la flamme, se mélanger intimement avec le gaz d'éclairage. L'éclat de la flamme varie rapidement avec la proportion du mélange (p. 85); il est donc nécessaire qu'elle soit bien constante. Mais la pression du gaz et même celle de l'air varient constamment, et ces variations ne peuvent pas être complètement annulées par les régulateurs usités d'ordinaire, qui donnent une approximation insuffisante ici. Cette difficulté m'aurait sans doute complètement arrêté, si je n'avais abordé le problème par une autre voie.

La qualité du mélange demeurant constante, les dimensions de la flamme, et par suite son éclat, augmentent avec la dépense, mais dans une proportion très-faible. On aura donc des résultats satisfaisants si, en tolérant une petite variation de dépense, de $\frac{1}{50}$ par exemple, on rend la qualité du mélange bien constante. Or la dépense de l'air est ici peu variable, et la première condition est remplie

d'elle-même; la seconde l'est aussi, au moyen du régulateur que je vais décrire.

Deux récipients bitubulés A et B (*Pl. I*, *fig.* 3), de 2^{lit} de capacité, sont disposés l'un au-dessus de l'autre; ils sont réunis par un tube à trois branches C, dont la branche rectiligne a $0^m,015$ de diamètre intérieur. L'air arrive en D et sort en E, le gaz en G et H. Le débit étant réglé, il sort en H du gaz pur, en E de l'air pur, et en I un mélange d'air et de gaz. Comme le débit de I est petit et que les récipients communiquent par un large tube, la pression en A et en B ne peut différer que d'une quantité fort petite; soit P cette pression commune.

Supposons maintenant que l'afflux du gaz vienne à augmenter. La pression commune à A et à B augmentera et deviendra P'; I débitera plus de gaz et moins d'air; le débit de H sera augmenté dans un certain rapport $f(P, P')$; de même celui de E, et dans le même rapport. Par suite, la qualité du mélange formé en réunissant le débit de H à celui de E sera constante et toutes les variations seront reportées sur I. L'appareil fonctionnera tant que I ne débitera pas du gaz pur ou de l'air pur; on détermine le débit de I d'après cette condition, et l'on peut le faire très-petit, si l'on veut régler de temps à autre l'arrivée du gaz. Le tuyau I aboutit à un bec placé en évidence, où l'on enflamme le mélange; tant que la flamme brûle et tant qu'elle n'est pas entièrement blanche, l'appareil fonctionne.

Cet appareil a très-bien marché pendant toute la durée des expériences. La flamme donnée par I est sans cesse en mouvement et saute à chaque coup de piston, tandis que les flammes qu'on observe sont absolument immobiles. Ce régulateur, non plus qu'aucun autre, ne peut corriger les variations de qualité du gaz d'éclairage; mais de pareilles variations ne se produisent que lentement et m'ont paru d'ailleurs peu sensibles. Il faut noter aussi que la

proportion du mélange change un peu quand on passe d'une solution très-étendue à une solution concentrée d'un sel déliquescent; ici c'est la densité de l'air qui varie avec son état hygrométrique, et avec elle le débit relatif de E et de H.

Le gaz et l'air sortis du régulateur se mêlent en M, dans un gros tuyau de caoutchouc long de 2^m, et le mélange, alors homogène, arrive dans les lampes, qui seront décrites plus loin.

FORME ET DIMENSIONS DES FLAMMES.

On vient de voir que nous nous servons, comme véhicule des vapeurs colorées que nous avons à étudier, des flammes produites par un mélange homogène de gaz et d'air. La constitution de ces flammes est connue dans ses traits essentiels au point de vue chimique, mais leur forme et leurs dimensions ont été peu étudiées, et j'ai dû essayer de combler cette lacune pour ne pas faire servir aux expériences des objets trop mal connus.

Résumons d'abord les connaissances acquises sur ce sujet. Lorsqu'on enflamme un mélange détonant qui s'écoule par un large orifice, la flamme ne peut subsister que si la vitesse d'écoulement dépasse une certaine valeur, caractéristique du mélange employé, et qu'on nomme *vitesse d'inflammation*. Si cette condition est remplie, la combustion s'effectue à la surface d'un cône qui s'appuie sur le contour de l'orifice. Au-dessous de cette surface, la combustion n'a pas commencé; au-dessus, elle est complète, ou du moins aussi complète qu'elle peut l'être à la température atteinte par les gaz. Si ceux-ci ne perdaient pas de chaleur par rayonnement, aucune combinaison ne s'effectuerait en dehors de la surface du noyau et la flamme proprement dite serait uniquement formée de gaz incandescents en équilibre chimique. Cette condition est presque

réalisée pour les flammes de température peu élevée, dont nous ferons usage; mais, en général, la température s'abaisse et la combinaison devient de plus en plus complète, ce qui compense en partie les pertes de chaleur [1].

La forme de la flamme tout entière dépendant de celle du noyau, comme on le verra plus loin, nous allons d'abord parler de celui-ci.

Si l'écoulement du mélange se trouvait subitemen arrêté, l'inflammation se propagerait à partir de chaque point de la surface du noyau et normalement à cette surface avec une vitesse V. Puisque, dans l'état de régime, la surface du noyau demeure immobile, il y a, en chaque point de cette surface, égalité entre cette vitesse V et la composante normale à la surface de la vitesse v du filet gazeux qui y arrive sous un angle α (*Pl. I, fig.* 6) :

$$v \sin\alpha = V. \tag{1}$$

Cette équation définit la surface du noyau, connaissant en grandeur et en direction la vitesse des gaz, et de plus V. Si l'on admet que V a la même valeur pour tous les points de la surface du noyau, on voit immédiatement que cette surface doit avoir, dans tous les cas, des arêtes vives ou des sommets aigus. Certains mélanges réalisent bien cette condition; ce sont ceux qui ont une grande vitesse d'inflammation, comme le mélange théorique d'hydrogène et d'air. Les mélanges d'air et de gaz d'éclairage donnent des sommets arrondis, d'autant plus que la proportion du gaz augmente et que la vitesse d'inflammation diminue. Pour ces mélanges, V n'est donc pas constant, mais d'autant plus grand que la courbure de la surface du noyau est elle-même plus grande.

L'expérience suivante montre que ce phénomène a une

---

(1) Cet exposé est emprunté, en substance, aux *Leçons sur la dissociation* de M. H. Sainte-Claire Deville.

relation intime avec les variations de température qu'éprouve le mélange avant de s'enflammer à la surface du noyau. Du chlorure de cuivre, étant mis en suspension dans le mélange, se volatilise avant d'atteindre la surface du noyau, rayonne un instant, puis, la température croissant, se dissocie bientôt. Il produit donc dans l'intérieur du noyau une seconde surface bleue, équidistante de la première et souvent plus brillante que celle-ci. Cette surface est le lieu des points où la température atteint une certaine valeur définie; or on observe que sa distance à la surface du noyau varie de zéro à $0^{m},0015$, augmentant en même temps que la proportion de gaz d'éclairage et en même temps que le diamètre de la calotte sphérique qui forme le sommet du noyau.

Ainsi le mélange commence à s'échauffer en approchant de la surface du noyau, à une distance d'autant plus grande que la vitesse d'inflammation est plus petite. On comprend dès lors que la quantité de chaleur reçue par chaque particule augmente avec la concavité de cette surface et que la vitesse de propagation de l'inflammation varie dans le même sens.

Ces variations ont d'autant moins d'influence sur l'ensemble des phénomènes que le diamètre de l'orifice est plus grand. Nous admettrons donc, dans ce qui va suivre, que V est constant et que le mélange demeure froid jusqu'à la surface du noyau; mais les résultats seront d'autant moins approchés que le diamètre de l'orifice sera plus petit.

Si les filets gazeux sortent normalement au plan de l'orifice et avec des vitesses égales, l'équation (1) donne pour la surface du noyau un cône ayant pour base l'orifice : c'est la forme la plus ordinaire de cette surface. Si on l'assujettit à passer par des points ou des lignes autres que le contour de l'orifice, on a des figures plus compliquées; on produit facilement la forme de la *fig*. 4 en pla-

çant sur l'orifice un fil de métal; le noyau est alors le solide formé par l'intersection du cône précédent et d'un angle dièdre dont l'arête est sur le fil. Quand v est voisin de V, le noyau présente souvent la forme de la *fig.* 5, dans laquelle quelques-uns des fils de la toile métallique jouent le même rôle que celui du cas précédent. Dans tous les cas, l'équation (1) représente bien la forme générale du noyau.

Nous allons en faire une application immédiate. Considérons un filet de section σ (*Pl. 1, fig.* 6); soit ω l'élément qu'il découpe sur la surface du noyau. Nous avons, en gardant les notations précédentes,

$$\sigma = \omega \sin \alpha;$$

en éliminant $\sin \alpha$ entre cette équation et (1), il vient

$$\omega = \frac{\sigma v}{V} \quad \text{et} \quad \Sigma \omega = \frac{\Sigma \sigma v}{V}$$

pour toute la surface du noyau; ainsi cette surface est égale à la dépense divisée par la vitesse d'inflammation.

Cette relation, étant indépendante de la vitesse et de la direction des filets gazeux, qui sont toujours mal connues, m'a paru se prêter à des expériences de vérification, dont voici le principe. Un mélange détonant s'écoule par un orifice; on projette sur un écran l'image de la flamme et l'on dessine le contour du noyau; on en déduit la surface cherchée, immédiatement si le noyau est un solide de révolution et par un calcul encore assez simple dans les autres cas. On change alors l'orifice, sans rien changer à la dépense ni à la nature du mélange, et l'on recommence la même mesure, qui donne le même nombre que la première si la relation énoncée plus haut est exacte.

Voici le Tableau des expériences :

NATURE DU MÉLANGE.	PREMIER ÉTAT.	SURFACE.	DEUXIÈME ÉTAT.	SURFACE.
Excès de gaz notable.	Orifice de $0^m,019$ de diamètre.	cq 16,96	Orifice de $0^m,030$ de diamètre.	cq 16,73
»	»	15,25	»	15,19
»	»	22,20	»	22,60
»	»	33,85	»	30,81
»	Orifice de $0^m,030$.	13,80	Même orifice, un fil de métal posé au milieu (*Pl. I, fig.* 4).	13,18
»	Orifice de $0^m,019$.	9,24	»	9,89
»	Orifice de $0^m,030$.	17,24	Même orifice, disque de $0^m,012$ posé au milieu.	18,20
Sans excès de gaz ni d'air.	Orifice de $0^m,006$.	3,42	Orifice de $0^m,009$.	3,21
»	»	1,89	»	1,92
»	»	0,93	»	0,86

L'accord est suffisant, et notre relation se trouve vérifiée [1].

L'expérience montre que la forme de la flamme tout entière dépend de celle du noyau; nous allons maintenant examiner cette question.

Quand une particule gazeuse traverse la surface du noyau, on peut admettre, par raison de symétrie, que les forces qui agissent sur elle n'ont pas de composante parallèle à cette surface. Considérons un filet gazeux; soient v et α, v' et α' sa vitesse et l'angle qu'il fait avec la surface du noyau de part et d'autre de cette surface (*Pl. I*, *fig.* 6). D'après ce qu'on vient de voir, on a

$$v \cos\alpha = v' \cos\alpha'.$$

Soient σ et σ' les sections normales du filet, p et p' le poids de l'unité de volume du mélange gazeux dans ses deux états successifs; on a

$$\sigma v p = \sigma' v' p'.$$

D'autre part,

$$\frac{\sigma}{\sin\alpha} = \frac{\sigma'}{\sin\alpha'}.$$

De ces trois équations on tire

$$\operatorname{tang}\alpha' = \operatorname{tang}\alpha \frac{p}{p'}.$$

Pour le mélange théorique d'air et de gaz d'éclairage, on peut prendre $\frac{p}{p'} = 7$. D'autre part, α est donné si l'on

---

[1] On peut employer cette relation pour déterminer V; la seule difficulté est de mesurer exactement la dépense. Des expériences approximatives m'ont donné 1^m par seconde environ pour le mélange qui a la vitesse d'inflammation maximum, et $0^m,06$ pour un mélange chargé d'un assez grand excès de gaz pour que la flamme ait une pointe un peu blanche.

connaît la hauteur du cône et si l'écoulement du gaz se fait parallèlement à son axe; voici quelques valeurs de α' :

Hauteur du cône, divisée par le rayon de sa base.	α'.	$\alpha' - \alpha$.
0	90°	0°
½	85.55′	22.29′
1	81.52	36.52
2	74. 3	47.30
4	60.15	46.13
8.	41.11	34. 4
∞	0	0

La dernière colonne donne $\alpha' - \alpha$, c'est-à-dire l'angle que fait la direction du filet à la sortie de la surface du cône avec l'axe de ce cône; on voit que cet angle passe par un maximum.

On peut suivre dans la flamme la direction des filets en mettant en suspension dans le mélange des particules solides très-fines et assez rares pour qu'on puisse les observer isolément (¹). On voit chaque particule s'illuminer en traversant la surface du noyau et dessiner sa trajectoire dans la flamme (*Pl. I, fig.* 6, A). J'ai constaté, sans faire de mesures, que la marche du phénomène est bien celle qu'indique le Tableau précédent. L'expérience présente une grande régularité, et je crois qu'on pourrait par ce moyen déterminer $\frac{p}{p'}$.

On peut aussi se rendre compte de la forme des filets d'après le contour extérieur de la flamme. Avec un orifice circulaire, qui est seul employé dans ces expériences, les

(¹) Il suffit pour cela de frapper de légers coups sur le tube de la lampe.

filets s'infléchissent assez rapidement, et, dans le plan horizontal qui passe par le sommet du cône, ils sont sensiblement verticaux. La flamme présente alors sa section maximum, qui croît avec le débit, mais moins vite que lui.

Il nous reste peu de chose à dire sur la manière dont les flammes doivent être disposées pour les mesures photométriques. Pour se placer dans les conditions où ont été faites les expériences, il faut employer un orifice de $0^m,02$ à $0^m,03$ de diamètre, et une vitesse d'écoulement de $0^m,80$ par seconde environ, avec un petit excès de gaz, de telle sorte que la flamme présente la forme de la *Pl. I*, *fig.* 5, ou celle de la *fig.* 6, qui conviennent également, pourvu que le cône n'ait qu'une faible hauteur. A ce moment, la vitesse d'inflammation est plus petite que la vitesse d'inflammation maximum, mais plus grande que la moitié de ce nombre; l'excès de gaz est fort petit, et la flamme bien plus chaude que celle de la lampe Bunsen.

Il est très-utile de bien connaître les changements de nuance du cône intérieur, qui permettent de se rendre compte d'un coup d'œil de la nature de la flamme. Ces changements ont été souvent décrits d'une manière inexacte, ce qui m'oblige à en donner le détail. Lorsque la flamme a sa température maximum, sa vitesse d'inflammation maximum, et se trouve à ce point neutre où elle n'est ni réductrice ni oxydante pour un fil de cuivre, la surface du noyau est d'un bleu vif, très-brillante et presque sans épaisseur. La flamme devenant oxydante, la couleur devient franchement violette, et les bandes du carbone disparaissent et sont remplacées par un spectre continu; la bande violette disparaît la dernière. La flamme devenant réductrice, la nuance tourne au vert, puis redevient bleu violacé avec un plus grand excès de gaz. C'est l'état ordinaire de la flamme de la lampe Bunsen; la

couche brillante est alors épaissie et diffuse, et son éclat est très-affaibli (1).

On tire aussi des indications utiles de l'examen du sommet du cône, qui est d'autant plus arrondi que l'excès du gaz est plus grand.

On utilise une portion de la flamme qui commence à quelques millimètres au-dessus du sommet du noyau, et qui a une hauteur de $0^m,01$ au plus; dans cette région, la flamme a un éclat presque uniforme. A ce point de vue, une flamme très-légèrement réductrice doit être préférée à une flamme exactement neutre, dont l'éclat décroît plus rapidement.

Dans tous les cas, on doit éviter de laisser la combustion commencer sur la toile métallique qui couvre l'orifice, car la flamme se refroidit alors beaucoup, et il en résulte des erreurs considérables.

SUR LE SPECTRE CONTINU DES FLAMMES CHARGÉES DE SODIUM.

Avant d'aller plus loin, nous devons nous occuper de ce spectre, dont il sera souvent question dans le cours de ce Mémoire. On sait que les flammes chargées d'une quantité notable de sodium donnent, en même temps que la raie D, un fond ou spectre continu plus ou moins vif. Ce spectre a été observé d'abord par M. Fizeau dans la combustion du sodium métallique (2), et, depuis cette époque, tous les spectroscopistes ont eu sans doute l'occasion de l'examiner. Pour en avoir une idée plus nette, j'ai mesuré l'éclat de ses diverses parties.

Les expériences étaient ainsi disposées. Devant la fente

---

(1) Quand le mélange tient en suspension de la poussière saline, la couleur de la surface du noyau se modifie, et elle donne de nouvelles raies que ne donne pas le reste de la flamme; on trouvera la description de ce phénomène à la fin de ce Mémoire (p. 98).

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIV.

du collimateur C est placée la flamme chargée de sodium; devant la lentille du collimateur C' on place, comme à l'ordinaire, la lampe à gaz. On mesure l'éclat de la flamme colorée dans toute l'étendue du spectre, la longueur d'onde étant donnée par la graduation du plateau. On mesure donc l'éclat du spectre continu de la flamme colorée, en le comparant au spectre donné par la lampe à gaz pour la même longueur d'onde. Ce dernier spectre est affaibli dans un certain rapport, qui dépend de la largeur des fentes et du pouvoir réflecteur du miroir M, et qui est très-sensiblement le même pour les divers rayons [1], mais qui reste indéterminé; par suite, les mesures n'ont pas de valeur absolue.

Voici la série la plus complète :

λ.	Éclat.	λ.	Éclat.
678.....	0,013	584. ...	0,723
669.....	0,023	578.....	0,277
660.....	0,019	574.....	0,160
645.....	0,026	573.....	0,155
636.....	0,041	568.....	0,100
630.....	0,046	562.....	0,079
625.....	0,082	561.....	0,074
622.....	0,068	555.....	0,059
617.....	0,092	551.....	0,046
615.....	0,100	545.....	0,040
610.....	0,167	535.....	0,029
608.....	0,160	530.....	0,028
603.....	0,254	528.....	0,027
595.....	0,700	516.....	0,018
		500.....	0,020
		480.....	0,033
		465.....	0,050
		450.....	0,092

(1) Le miroir était en verre noir.

La courbe qui représente cette fonction présente un maximum des plus marqués à la raie D (*Pl. I, fig.* 7); elle est presque symétrique par rapport à cette raie. Cette particularité remarquable n'est pas bien apparente dans les observations spectroscopiques ordinaires, à cause du grand éclat de la raie D. Ici, on ne peut pas l'attribuer à la diffusion de la lumière de cette raie sur la surface des prismes ou des lentilles, car nous verrons que l'éclat de ce fond, même très-près de la raie, varie suivant une tout autre loi que l'éclat de la raie, et parfois même en sens contraire (p. 80).

Du côté du rouge, la courbe s'abaisse régulièrement, mais ne paraît pas asymptote à l'axe des λ. Du côté du bleu, elle s'abaisse aussi, passe par un minimum, et se relève rapidement dans le bleu et le violet; dans le violet extrême, le spectre de la flamme de soude est bien plus étendu que celui de la lampe à gaz [1]. Nous verrons plus loin qu'il y a là deux spectres continus superposés, qui se développent suivant des lois différentes.

L'un d'eux, celui qui entoure la raie D, forme visiblement une continuation ou une dépendance de cette raie; pour cette raison, on ne peut l'attribuer qu'à la substance même qui produit la raie D, c'est-à-dire à la vapeur de sodium libre; l'autre, qui paraît former à lui seul la partie la plus réfrangible du fond, paraît devoir être attribué à un composé oxydé du sodium.

D'autres séries, faites avec une plus grande dispersion, ont été poussées plus près de la raie D, et ont montré que l'éclat s'accroît très-rapidement au voisinage de la raie. Voici l'une d'elles; l'unité n'est pas la même qu'à la série précédente.

---

(1) Il faut sans doute l'attribuer à la grande inégalité de température qui existe entre les deux flammes plutôt qu'à l'existence d'un *pouvoir émissif* très-grand dans le bleu et le violet; cependant ce pouvoir émissif augmente réellement dans la partie la plus réfrangible du spectre.

λ.	Éclat.	λ.	Éclat.
605.....	0,089	575.....	0,055
602.....	0,108	578.....	0,081
600.....	0,146	580.....	0,120
597.....	0,194	582.....	0,163
594.....	0,369	584.....	0,225
592.....	0,762	586.....	0,516

DE LA TRANSPARENCE DES FLAMMES COLORÉES.

Nous allons maintenant nous occuper de mesurer l'absorption de la lumière à travers les flammes colorées. Nous examinerons d'abord la transparence de ces flammes pour les rayons d'une source à spectre continu, comme une lampe à gaz; puis nous étudierons leur transparence pour leurs propres radiations.

Transparence des flammes pour les rayons d'une lampe à gaz.

Les expériences étaient ainsi disposées (*Pl. I, fig.* 9). Dans l'axe du collimateur, et tout près de la fente F, est placée la flamme colorée A; elle est disposée de manière à s'écarter latéralement [1] en A', et à reprendre ensuite exactement sa position primitive (on s'est servi pour cela de la lampe décrite page 41, dont on enlève le bec fixe). Un peu plus loin, à $0^m,1$ de la fente, on place une lampe à gaz B, système Bengel, munie d'un régulateur Giroux. On règle la position de la lampe et la hauteur de la flamme colorée de façon à rendre le champ uniformément brillant.

---

(1) Dans cette expérience et dans toutes les suivantes, il faut, quand on écarte la flamme, mettre un écran entre elle et la fente du collimateur. Sans cela, les rayons réfléchis sur les lèvres de la fente entrent dans le collimateur et causent parfois des erreurs très-sensibles.

On mesure alors : 1° l'éclat de la lampe, la flamme colorée étant écartée ; 2° l'éclat de la flamme seule, un écran noir étant placé derrière elle ; 3° l'éclat de la flamme et de la lampe réunies, dans la position de la figure. Dans cette position, les rayons de la lampe traversent la flamme colorée suivant son diamètre, égal à $0^m,03$; on répète les mesures une dizaine de fois, et l'on prend la moyenne.

J'ai employé des flammes chargées de divers sels et assez vives, de même aussi des flammes incolores et des flammes chargées de particules métalliques solides, fort petites, mais visibles (chrome, etc.) [1]. Pour les substances qui donnent des raies ou des bandes, on s'est placé dans leur intervalle, sauf avec le baryum. Souvent l'éclat de la flamme colorée, étant négligeable, n'a pas été mesuré.

Le Tableau suivant donne les résultats :

---

(1) Pour ces flammes, le résultat était prévu ; en effet, leur éclat ne dépasse pas $\frac{1}{25}$ de l'éclat d'une lampe à gaz ; en partant de cette donnée, on voit facilement que la quantité de lumière arrêtée par ces particules ne peut être que très petite.

QUALITÉ des rayons mesurés.	NATURE DU SEL.	ÉCLAT.				DIFFÉRENCE.
		Flamme colorée.	Bengel.	Somme.	Les deux réunies.	
Vert..........	Chlorure de potassium.	0,004	0,568	0,572	0,566	—0,006
Vert jaune....	Phosphate de potasse.	0,003	0,429	0,432	0,430	—0,002
Rouge moyen..	»	0,001	0,410	0,411	0,405	—0,006
Vert moyen...	Chlorure de sodium.	//	0,424	0,424	0,423	—0,001
Rouge moyen..	»	//	0,413	0,413	0,414	+0,001
Jaune vert....	»	//	0,449	0,449	0,450	+0,001
Rouge orange..	»	//	0,440	0,440	0,441	+0,001
Vert..........	Azotate de soude.	//	0,282	0,282	0,286	+0,004
Jaune.........	»	//	0,439	0,439	0,444	+0,005
Rouge moyen..	Chlorure de lithium.	//	0,465	0,465	0,463	—0,002
Jaune vert....	»	//	0,412	0,412	0,413	+0,001
Vert bleu.....	»	//	0,295	0,295	0,295	0,000
Vert jaune....	Azotate de chaux.	//	0,601	0,601	0,604	+0,003
»	»	//	0,601	0,601	0,585	—0,016
Rouge........	»	//	0,609	0,609	0,619	+0,010
Bande δ......	Acétate de baryte.	0,030	0,745	0,775	0,781	+0,006
»	»	0,027	0,762	0,789	0,799	+0,010
Jaune vert....	Azotate de strontiane.	0,005	0,432	0,437	0,432	—0,005
Orangé.......	»	0,006	0,403	0,409	0,410	+0,001
Vert bleu.....	»	//	0,382	0,382	0,385	+0,003
Vert..........	Chlorure de zinc.	//	0,432	0,432	0,437	+0,005
Jaune vert....	Azotate de magnésie.	//	0,433	0,433	0,431	—0,002
» ...	»	//	0,437	0,437	0,437	0,000
»	Acide chromique.	0,020	0,435	0,455	0,457	+0,002
Vert bleu.....	»	0,022	0,408	0,430	0,425	—0,005
Rouge moyen..	Aucun sel.	//	0,421	0,421	0,421	0,000
Jaune vert....	»	//	0,467	0,467	0,472	+0,005
Jaune.........	»	//	0,512	0,512	0,511	—0,001

Les différences sont tout à fait de l'ordre des erreurs d'expérience; l'absorption est donc insensible et certainement inférieure à $\frac{1}{50}$.

Ce résultat est d'accord avec le principe de Kirchhoff. En effet, un corps noir porté à la température de la flamme colorée aurait un éclat bien plus grand que celui de la lampe à gaz, et, comme l'éclat des flammes colorées ne dé-

passe pas $\frac{1}{20}$ de l'éclat de la lampe à gaz pour les rayons qu'on a mesurés, leur *pouvoir émissif* ne peut être que très petit; de même, par suite, leur pouvoir absorbant, qui lui est égal.

Transparence des flammes colorées pour leurs propres radiations.

La transparence d'une flamme colorée pour les rayons d'une autre flamme, de même espèce et de même température, dépend à la fois de son propre éclat et de celui de la flamme qui rayonne. Il ne sera question, dans ce Chapitre, que du cas particulier où les deux flammes sont identiques; nous verrons plus loin comment on peut en déduire la solution générale du problème.

Soient deux flammes identiques, i l'éclat de chacune d'elles pour une portion déterminée du spectre, une raie par exemple, a l'absorption qu'éprouvent les rayons de la seconde en traversant la première, pour la raie qui nous occupe. L'éclat de la raie, les deux flammes étant placées l'une derrière l'autre, sera

$$i' = i + i(1 - a),$$

d'où

$$\frac{i'}{i} = 2 - a = k.$$

C'est ce rapport k que nous mesurerons. C'est donc le rapport suivant lequel s'accroît l'éclat de la raie quand l'épaisseur de la couche homogène de vapeur est doublée, tout le reste demeurant constant. Pour cette mesure, deux méthodes ont été employées.

Première méthode. — Le mélange combustible arrive à un tube à trois branches et se distribue dans deux tuyaux de caoutchouc, qui l'amènent aux deux lampes. Celles-ci sont pareilles; chacune d'elles est formée d'un tube vertical

de $0^m,03$ de diamètre; le mélange arrive par une tubulure latérale, placée au bas du tube. Celui-ci, formé de deux parties rentrant à coulisse, a une longueur voisine de $0^m,35$; à sa partie supérieure, il est coiffé d'une toile de fil de fer ([1]), soigneusement ajustée dans le plan de l'orifice et liée ensuite par un fil métallique. L'orifice du tube a donc $0^m,03$; mais je me suis servi souvent d'orifices de $0^m,02$ seulement, qui étaient ajustés au sommet du tube, comme le montre la *fig.* 10 de la *Pl. I.*

L'une des lampes A (*fig.* 9) peut tourner autour de l'axe de la seconde et reprendre exactement sa première position, en s'appuyant contre une goupille fixée à la planche de fonte qui sert de base à l'appareil.

L'expérience est ainsi disposée.

La lampe A étant fixée dans sa position d'arrêt, son axe et celui de la lampe B sont dans le plan vertical, qui passe par l'axe du collimateur. Le raccord par où arrive le mélange est fixé sur la table à expérience; le tuyau qui le joint à la lampe fixe B passe dans une pince. La lampe A peut quitter sa position pour venir en A′, sans que le débit de B en soit le moins du monde altéré. Pour cela, il faut que le tuyau qui joint A au raccord soit à fortes parois et d'un gros diamètre intérieur. Les deux orifices de A et de B doivent être un peu au-dessous de l'axe du collimateur, de telle sorte que la portion de la flamme qui est utilisée commence à $0^m,004$ ou $0^m,005$ au-dessus du sommet du noyau.

On mesure : 1° l'éclat de A seule, un écran noir étant placé derrière cette flamme; 2° l'éclat de A et de B réunies, dans la position de la figure; 3° l'éclat de B seule, en écartant latéralement A. L'éclat de A doit être égal à celui

---

([1]) La toile ne doit pas avoir des mailles trop fines; elle doit être en fil de fer, car ce métal n'abandonne rien à la flamme, ou du moins rien de visible, tandis qu'une toile de laiton donne toujours le spectre du cuivre.

de B. S'il y a une différence et si les deux lampes sont bien placées, elle ne peut tenir qu'à une inégalité entre les deux flammes, et l'on y remédie au moyen de la pince qui fait varier le débit de B ([1]).

Cette condition sensiblement réalisée, on prend la moyenne de la première et de la troisième des mesures que l'on vient d'énumérer, et l'on divise par ce nombre la seconde, ce qui donne k; on répète l'opération trois ou quatre fois, et l'on prend la moyenne des résultats.

Il est nécessaire, pour que ce résultat réponde bien à la définition de k, que les deux flammes aient une épaisseur sensiblement uniforme dans toute l'étendue du faisceau GFH, qui est reçu dans l'appareil. Pour la flamme A, cette condition est toujours remplie; pour la flamme la plus éloignée B, le faisceau a une largeur de $0^m,008$ environ et la flamme un diamètre minimum de $0^m,025$, ce qui est suffisant pour l'approximation obtenue.

Cette méthode est tout à fait directe et ne présente pas d'autre inconvénient que le débit assez considérable qui est nécessaire pour entretenir deux flammes. Pour pousser les expériences aussi loin que possible, il est nécessaire d'avoir de l'air comprimé à près de 1^{atm} effective, et il est difficile d'avoir un grand débit avec cette pression; j'ai donc employé aussi la méthode suivante, qui ne demande qu'une flamme.

Deuxième méthode (*Pl. I, fig.* 11). — On emploie une seule flamme A, placée près de la fente du collimateur. Derrière elle, sur l'axe du collimateur, se trouve un miroir sphérique concave M, de verre argenté à la seconde surface.

La hauteur de la flamme est réglée comme précédemment. Le réglage du miroir se fait de la manière suivante.

La fente oculaire étant enlevée, on place une lampe à

([1]) Toutes ces expériences se font dans une chambre obscure; pour plus de précaution, un écran noir est placé derrière B.

gaz devant l'ouverture. Les rayons qui traversent les prismes sortent par la fente du collimateur, qui doit être élargie, atteignent le miroir, se réfléchissent et forment quelque part une image de la fente F du collimateur; le centre de cette image est amené sur l'axe du faisceau qui sort du collimateur, en F′ par exemple. La fente oculaire étant replacée, on la règle de façon que le spectre déborde également en haut et en bas; de cette façon, on est sûr que la même portion de la flamme est utilisée directement, et après réflexion sur le miroir. Cela est d'autant plus important que l'éclat de la flamme diminue toujours un peu à mesure qu'on s'élève.

Soit i l'éclat de la flamme seule, un écran étant placé entre elle et le miroir; i' l'éclat de la flamme et du miroir réunis. De ces deux mesures, on déduit la valeur de k de la manière suivante : le pouvoir réflecteur du miroir étant R, l'éclat de la flamme et du miroir réunis serait $i(1+R)$, si la flamme était entièrement transparente. R étant une fonction continue de la longueur d'onde, on peut admettre qu'il est constant pour les rayons qui constituent la bande, ou la raie, ou le groupe de raies que l'on étudie. Par suite, la réflexion ne change pas la qualité du rayonnement de la flamme, et celui-ci, en la traversant, doit éprouver la même absorption que s'il était émis par une seconde flamme identique. Soit a cette absorption, on a par définition $k = 2 - a$.

D'autre part, nous avons ici

$$i' = i + Ri - Ria,$$

d'où

$$k = \frac{i'}{Ri} - \frac{1-R}{R}.$$

Nous verrons plus loin comment on détermine R. La nécessité de connaître ce coefficient fait que la méthode n'a d'avantages que dans certains cas particuliers.

SPECTRES CONTINUS ET BANDES.

La première méthode seule a été employée. Voici une série faite sur la bande α du calcium [1] qui donnera une idée de la concordance des mesures :

$k = 1,96$	2,05	1,98
2,00	1,96	1,91
1,98	1,95	»
1,96	2,08	»
2,02	1,95	»

Soit, en moyenne, 1,98. On voit qu'on ne peut guère compter sur une approximation de plus de $\frac{1}{50}$ sur le résultat moyen.

Le Tableau suivant donne les résultats moyens des mesures faites sur les diverses bandes et sur des spectres continus fournis, les uns par des flammes chargées de petites particules métalliques solides, les autres par des flammes chargées d'une grande quantité de sodium; les autres mesures étaient faites aussi avec des flammes assez chargées.

---

(1) Les lettres attribuées aux bandes sont empruntées aux *Spectres lumineux* de M. Lecoq de Boisbaudran. Voici d'ailleurs la correspondance de cette notation et des longueurs d'onde :

Calcium.		Strontium.		Baryum.	
ε...	650-638	ζ...	686-678	ζ...	629 bord droit de la bande.
α...	628-616	γ...	674-664	γ...	603 »
δ...	607-597	δ...	650-643	η...	565 »
β...	557-551	α...	611-601	δ...	549 »
				ι....	509 »
				$\varkappa$...	487 milieu de la bande.

Avec les bandes du calcium et du strontium, on embrasse avec la fente oculaire l'ensemble de la bande; pour les bandes du baryum, la fente oculaire est rendue assez étroite, et l'on se place près du bord droit de la bande (au milieu, pour la bande $\varkappa$).

Calcium, bande α................	$k = 1,98$
» β................	2,01
» δ................	1,97
» ε................	1,99
Strontium, bande α...............	2,00
» δ...............	1,96
» ζ...............	2,02
» γ...............	1,99
Baryum, bande δ...............	1,99
» γ................	1,96
» η................	2,03
» $\varkappa$................	1,98
Cuivre, milieu de la bande verte....	2,04
Carbone, noyau intérieur, bande verte.	2,02
Acide chromique, fond, dans le bleu.	2,02
Nickel, » rouge..	1,97
» » vert...	1,99
Cobalt, » vert...	2,03
Platine, » vert...	1,98
Sodium, fond, au voisinage de la raie, côté du vert..................	1,98
Sodium, fond, au voisinage de la raie, côté du rouge..................	1,97
Sodium, fond, dans le vert bleu.....	1,96
» bleu.........	2,02
» violet........	2,04

Au degré d'approximation sur lequel on pouvait compter, tous ces nombres sont égaux à 2, et la transparence est ici complète. Ce résultat, pour les flammes chargées de particules solides (cobalt, nickel, etc.), était prévu (p. 39, note) et sert de vérification.

Les flammes chargées de sodium présentent aussi une transparence complète pour les rayons qui forment leur spectre continu; nous aurons souvent à appliquer ce résultat.

RAIES ÉTROITES.

Les raies étroites, contrairement aux bandes, donnent lieu le plus souvent à une absorption considérable et qui varie avec l'éclat de la flamme, tout le reste demeurant constant, si bien qu'il est nécessaire de faire une série de mesures avec des flammes de plus en plus chargées. Toutes les mesures doivent être rapportées à la même unité photométrique, et, comme l'éclat des flammes employées varie dans des limites étendues (de 1 à 2000 pour le sodium), il est nécessaire de faire varier l'unité dans un rapport connu. Pour cela, j'ai employé des verres absorbants, dits *de teinte neutre,* qui se placent contre la fente du collimateur C. On mesure avec l'appareil lui-même la transparence du verre pour la raie que l'on étudie; s'il en laisse passer la fraction $\frac{1}{g}$, les mesures faites avec lui doivent être multipliées par g pour être ramenées à la même unité que les mesures faites sans verre. J'ai fait usage pour le sodium de deux de ces verres : pour le premier, on avait $g = 4,2$, et $31,8$ pour le second; avec les deux verres réunis, $g = 4,2 \times 31,8 = 133,6$ (¹).

Le verre noir ne modifie pas la valeur de k quand on emploie la première méthode ; mais, avec la flamme et le miroir, une petite correction est nécessaire, car les rayons réfléchis sur le verre reviennent au miroir et rentrent dans le collimateur, augmentant la valeur de k d'une quantité qui est sensiblement égale à $0,02$, comme on s'en assurera en partant de cette donnée, que, pour les flammes qui nécessitent l'emploi du verre noir, on a sensiblement $k = 1,4$ (²).

(¹) On remarquera que, en opérant ainsi, les mesures se font dans les mêmes conditions physiologiques pour toute l'étendue de la série.

(²) Cet effet se produirait aussi sans verre, si toutes les pièces de la fente n'étaient pas noircies.

Sodium (*raie* D). — Sauf dans trois séries, dont nous parlerons plus loin, on a toujours mesuré l'ensemble des deux raies du groupe D. La fente du collimateur avait une largeur voisine de $\frac{3}{4}$ de millimètre, en sorte que les deux raies étaient superposées, et la fente oculaire, un peu plus étroite, était placée sur la partie commune aux deux raies.

Le Tableau suivant, déduit de l'ensemble des mesures, donne les valeurs de k, en fonction de l'éclat i de la raie donnée par une seule flamme :

i.	k.	i.	k.	i.	k.
0...	2,00	11...	1,42	60...	1,44
0,5.	1,95	12...	1,40	70...	1,43
1...	1,90	13...	1,39	80...	1,41
2...	1,81	14...	1,39	90...	1,39
3...	1,72	15...	1,38	100..	1,39
4...	1,64	20...	1,38	120..	1,38
5...	1,58	25...	1,40	140..	1,38
6...	1,54	30...	1,41	160..	1,37
7...	1,50	35...	1,43	180..	1,37
8...	1,47	40...	1,44	200..	1,36
9...	1,45	45...	1,45	»	»
10..	1,43	50...	1,45	»	»

Ce Tableau nous montre :

1° Que, pour des flammes d'éclat très-petit, on a $k = 2$, et par suite une transparence complète;

2° Que $2 - k$ est sensiblement proportionnel à l'éclat de la flamme, tant que celui-ci est assez petit;

3° Que, l'éclat augmentant, k diminue de moins en moins vite, passe par un minimum, augmente lentement, passe par un maximum peu différent du minimum et décroît très-lentement jusqu'à la limite des expériences [1]

---

[1] Les flammes d'éclat inférieur à 1 ne présentent pas une teinte jaune bien franche, mais sont plutôt rougeâtres, comme une flamme qui ne contient aucune vapeur métallique. A la limite des expériences, les

(*Pl. I, fig.* 8). On remarquera que, contrairement à une opinion trop répandue, l'éclat de la raie augmente toujours avec l'épaisseur de la couche de vapeur.

Ces lois sont générales et se retrouvent avec toutes les autres raies étroites qui ont été soumises à l'expérience, comme on le verra plus loin.

Nous allons maintenant donner quelques détails sur la marche des expériences. Plusieurs séries distinctes ont été faites avec des sels différents et des méthodes un peu différentes; en voici le Tableau :

SEL EMPLOYÉ.	MINIMUM de k.	MAXIMUM.	LIMITE des expériences	OBSERVATIONS.
Chlorure...	1,37	1,44	"	Deux flammes, 1re méthode.
» ...	1,38	"	"	»
Azotate	1,37	1,45	1,37	Une flamme, avec miroir.
Hyposulfite.	1,40	1,48	1,35	»
»	1,39	1,47	1,36	»
Azotate	1,37	1,45	1,36	»

Pour employer la méthode du miroir, il est nécessaire de connaître son pouvoir réflecteur R. Voici comment on détermine ce nombre. Les séries faites par la première méthode montrent que, l'éclat diminuant, $2 - k$ est sensiblement proportionnel à l'éclat; en d'autres termes, la courbe représentative de la fonction k est sensiblement rectiligne à son origine et passe par le point $k = 2$ pour $i = 0$. En employant la méthode du miroir, on prendra

flammes sont très-brillantes et possèdent, à égalité de surface, un pouvoir éclairant tout à fait comparable à celui d'une lampe Bengel; elles donnent des raies très-diffuses et très-élargies; je pense que, en opérant par la méthode usuelle, on ne peut guère dépasser la moitié de leur éclat. Ces observations donneront une idée, malheureusement trop vague, de l'unité photométrique.

pour R une valeur approchée, 0,9 par exemple, et l'on calculera k par la formule $\frac{i'}{i.0,9} - \frac{1-0,9}{0,9} = k$: en calculant un nombre suffisant de valeurs, et les représentant par une courbe continue, on trouvera que pour $i = 0$ la courbe ne donne pas 2, mais $2+n$. La limite du rapport $\frac{i'}{i}$, quand i tend vers zéro, est $1+R$, en appelant R le véritable pouvoir réflecteur; on a donc

$$\frac{1+R}{0,9} - \frac{1-0,9}{0,9} = 2+n,$$

d'où

$$R = 0,9(1+n).$$

Le même procédé sera employé pour les autres raies; le pouvoir réflecteur trouvé ainsi est compris entre 0,85 et 0,90 ([1]).

Toutes ces expériences présentent une cause d'erreur dont il est difficile d'évaluer l'influence *a priori*. La diffusion de l'air ambiant produit une enveloppe froide, d'une épaisseur de $0^{m},001$ ou $0^{m},002$, qui entoure la flamme colorée. Cette enveloppe, quoique oxydante, contient de la vapeur de sodium ([2]) qui absorbe une partie des rayons émis par la flamme; cette absorption se manifeste, quand la flamme très-vive donne des raies élargies, par la formation d'une fine ligne noire au milieu de ces raies ([3]). Il en résulte que la valeur de k, mesurée par les méthodes précédentes, s'applique, non pas à une couche homogène de vapeur incandescente, mais à un système complexe, et il est difficile de prévoir quelle erreur peut en résulter.

([1]) Je ne donne ici aucune série de mesures; on en trouvera une plus loin, qui donnera une idée suffisante du degré de concordance des expériences.

([2]) *Voir* p. 84 et suivantes.

([3]) Observée d'abord par M. Kirchhoff, et bien souvent depuis.

Pour déterminer le sens et l'ordre de grandeur de cette erreur, j'ai mesuré la valeur de k au moyen d'une flamme dépourvue de cette enveloppe froide. La flamme colorée D (*Pl. I, fig.* 12), produite comme à l'ordinaire, est enveloppée d'une flamme incolore de même température. Celle-ci est produite par un mélange de gaz et d'air qui arrive en A et sort par un orifice annulaire CC qui entoure l'orifice principal B. A la hauteur où l'on vise la flamme, la vapeur métallique n'est pas encore diffusée dans la flamme extérieure, et, quand l'appareil est bien réglé, le renversement partiel dont on vient de parler disparaît complètement; on peut alors penser que toute la vapeur métallique est à la même température. On fait une série de mesures avec cette flamme et avec la flamme ordinaire en alternant, et avec des flammes assez chargées, pour que l'effet de l'absorption soit plus marqué. Voici quelques résultats; la première colonne donne la valeur de k trouvée avec la flamme enveloppée, la deuxième la valeur de k, pour le même éclat, déduite des expériences faites à la manière ordinaire :

1,41	1,42
1,35	1,38
1,35	1,36
1,34	1,38
1,36	1,37
1,34	1,36
1,39	1,36
1,35	1,36
1,36	1,37

La flamme enveloppée a donné presque toujours des nombres un peu plus petits que l'autre; il en résulterait que les valeurs de k données plus haut seraient un peu trop grandes; mais la différence n'est pas assez marquée pour qu'il y ait lieu actuellement d'en tenir compte.

Cette cause d'erreur n'est donc pas considérable avec le

sodium. Pour les autres métaux, tels que le lithium, la couche extérieure, étant oxydante, contient peu de vapeur métallique libre ([1]), et je n'ai pas cru devoir m'en occuper.

Les dernières séries ont été faites sur chacune des deux raies séparément avec les deux prismes composés. Dans le plan focal de la lunette, la distance entre les milieux des deux raies était de $0^m,0002$ environ. La fente oculaire avait une largeur égale et la fente du collimateur était un peu plus fine, si bien que les deux raies étaient nettement séparées; on les amenait successivement au milieu de la fente oculaire, au moyen de la vis micrométrique qui fait mouvoir l'objectif de la lunette. Comme, en opérant ainsi, les moindres défauts des prismes donnent un éclairement inégal du champ, on utilisait seulement la partie centrale, qui était satisfaisante.

Les expériences étaient faites par la première méthode; on mesurait la valeur de k pour chacune des deux raies successivement. En voici le Tableau pour une des séries; l'unité d'éclat est arbitraire, mais elle est très-sensiblement la même pour les deux raies, comme cela résulte du mode opératoire, et elle est demeurée constante, comme toujours, dans toute la série ([2]) :

D_1.		D_2.	
i.	*k.*	*i.*	*k.*
0,20....	2,04	0,38....	1,88
0,57....	1,86	1,1.....	1,82
1,44....	1,66	2,6.....	1,58
1,91....	1,69	3,2.....	1,53
3,40....	1,52	5,2.....	1,43
4,86....	1,41	6,4.....	1,34
4,98....	1,38	7,6.....	1,39

([1]) *Voir* p. 84 et suivantes.

([2]) La raie D_1 est ici la raie la moins réfrangible du groupe et la plus faible aussi. La notation d'Angström est différente.

D₁ i.	D₁ k.	D₂ i.	D₂ k.
5,60....	1,41	10,0.....	1,44
7,9.....	1,41	14,0.....	1,41
10,0.....	1,36	14,8....	1,41
10,3.....	1,47	15,0.....	1,35
10,9.....	1,42	19,4.....	1,34
11,1.....	1,36	22,0.....	1,38
14,8.....	1,36	24,9.....	1,32
17,6.....	1,35		
19,2.....	1,41		
25,5....	1,30		
34,8.....	1,42		

Les deux autres séries ont donné des résultats tout à fait analogues à ceux-là. Si l'on essaye de représenter graphiquement ces deux fonctions, on constate que, au degré d'approximation des expériences : 1° les deux fonctions sont représentées par la même courbe; 2° cette courbe diffère peu de celle qui représente la même fonction pour l'ensemble des deux raies [1].

Ainsi, les deux raies du sodium donnent sensiblement la même valeur de k lorsqu'elles ont le même éclat. Mais, dans une même flamme, ces deux raies ont un éclat différent, comme nous le verrons plus loin, et, par suite, elles donnent pour k des valeurs en général différentes. Ainsi,

(1) Ce dernier énoncé ne peut pas être tout à fait exact. Soient, en effet, i_1 et i_2 l'éclat de D_1 et de D_2 avec une seule flamme, i'_1 et i'_2 leur éclat avec deux flammes, k_0, k_1 et k_2 la valeur de k pour l'ensemble des deux raies, pour D_1 et pour D_2; on a, par définition,

$$k_0 = \frac{i'_1 + i'_2}{i_1 + i_2} = \frac{k_1 i_1 + k_2 i_2}{i_1 + i_2}.$$

Comme, en général, k_1 et k_2 sont différents dans la même flamme, k_0 sera intermédiaire entre ces deux nombres. Par suite, la fonction k_0, comparée aux fonctions k_1 ou k_2, aura un maximum et un minimum un peu atténués; mais cet effet est insensible avec notre approximation. On trouvera plus loin, p. 67, les éléments nécessaires pour faire le calcul complet.

dans une expérience, D_1 donne 1,69 et D_2 1,53. Cette différence n'est guère sensible dès que l'éclat est un peu grand, puisque k se réduit alors à peu près à une constante égale pour les deux raies.

Rubidium. — Avec le rubidium comme avec les autres métaux dont il me reste à parler, les expériences ont été faites comme pour le sodium, et nous n'aurons pas à y revenir. Seulement, comme les mesures sont plus difficiles aux extrémités du spectre, il convient, au lieu de prendre la moyenne de trois ou quatre expériences faites avec la même flamme, d'en faire un plus grand nombre, par exemple dix ou quinze.

Les deux raies violettes du rubidium ont été étudiées séparément. Voici l'unique série faite sur la plus réfrangible ($\lambda = 420,2$), qui est aussi la plus forte. On a opéré comme dans la série faite sur D_1 et D_2 [1] :

i.	*k.*
1,25	1,79
1,40	1,73
1,43	1,71
2,20	1,64
2,30	1,58
3,30	1,50
3,4	1,53
4,0	1,47
4,7	1,45
6,3	1,41
6,7	1,43
7,0	1,45

Ici le minimum paraît à peu près atteint; il est voisin de 1,42.

En même temps, et avec la même unité, on a fait des

(1) Mais en employant, au lieu de la première méthode, la flamme et le miroir; de plus, les fentes étaient beaucoup plus larges, les raies étant moins voisines.

mesures sur la raie la moins réfrangible ($\lambda = 421,6$), qui est très voisine de celle-ci :

i.	k.
1,0	1,81
1,5	1,70
2,2	1,68
2,7	1,55

Ces dernières mesures sont représentées par la même courbe que les précédentes. Nous retrouvons ici ce fait, déjà observé avec le sodium, que les deux raies du groupe donnent la même valeur de k quand elles ont le même éclat, bien que dans une même flamme elles aient un éclat très différent et donnent par suite pour k des nombres très différents. Ces différences sont ici bien plus marquées qu'avec le sodium ([1]).

Potassium. — La double raie du potassium, dans le rouge extrême, se prête assez mal aux expériences, à cause de sa couleur. Il est fort utile, pour éviter les reflets des parties plus brillantes du spectre, de mettre devant l'œil un verre bleu cobalt, qui est entièrement transparent pour cette raie. Même avec cette précaution, il ne m'a pas été possible de déterminer le commencement de la fonction k.

Voici la série la plus complète, faite avec du chlorure, une flamme et le miroir.

i.	k.	i.	k.
16....	1,63	50....	1,46
17....	1,64	70....	1,49
18....	1,64	85....	1,48
26....	1,58	131....	1,48
30....	1,53	143....	1,52
38....	1,50	177....	1,49
41....	1,47	220....	1,52

Pour vérifier la valeur attribuée au pouvoir réflecteur du miroir, on a fait quelques mesures avec la première mé-

([1]) *Voir* p. 70.

thode, l'éclat étant environ 60; on a trouvé 1,48, 1,43, 1,45, 1,48, 1,49, soit en moyenne 1,47, ce qui concorde avec le Tableau précédent.

Ainsi, la fonction k présente ici la même forme générale que pour le sodium; mais il ne paraît y avoir ni minimum ni maximum bien marqués, et la fonction se réduit, à partir d'un certain éclat, à une constante égale à 1,48 environ.

Lithium. — La fonction k est presque identique pour le sodium et le lithium; seulement le maximum et le minimum sont un peu moindres, et de plus il n'a pas été possible de produire des flammes d'un éclat plus grand que celui qui correspond au maximum de k.

Voici la meilleure série, obtenue avec de l'acétate, une flamme et le miroir :

i.	k.	i.	k.
2,0....	1,96	88....	1,32
7,5....	1,81	90....	1,31
15....	1,68	107....	1,36
25....	1,51	115....	1,37
34....	1,47	130....	1,38
57....	1,33	155....	1,39
63....	1,33		

La courbe qui représente le mieux ces mesures a pour minimum 1,30 et pour maximum 1,39; les expériences s'arrêtent là. Trois autres séries ont donné pour le minimum 1,32, 1,32 et 1,34, soit en moyenne 1,32.

Strontium (raie bleue). — On a opéré comme pour les raies précédentes. Voici une série faite avec de l'acétate, une flamme et le miroir :

i.	k.
1,1.........	1,85
2,4.........	1,71
4,3.........	1,55
6,0.........	1,44
8,0.........	1,39
12,0.........	1,34

Ici le minimum n'est pas tout à fait atteint, mais il peut encore être déduit de la forme de la courbe. Cette série donnerait 1,33 environ. Voici les autres séries :

Azotate, une flamme avec miroir, minimum		....	1,35
»	»	»	1,32
Chlorure	»	»	1,34

Deux autres séries, faites par la première méthode, ne donnent que le début de la fonction; voici l'une d'elles :

i.	*k*.
1,0	1,99
2,5	1,93
4,2	1,90
7,8	1,82
22,5	1,58
28,6	1,54
34,5	1,52

Calcium (*raie violette*). — Voici une série faite avec du chlorure, une flamme et le miroir :

i.	*k*.
0,95	1,72
1,7	1,54
2,5	1,47
3,1	1,43
3,5	1,41
4,7	1,35

Ici le minimum est loin d'être atteint; il paraît devoir être voisin de 1,28; une autre série donnerait un nombre un peu plus petit.

Il me reste à parler de deux raies qui ne donnent que le début de la fonction k avec les flammes employées.

Raie verte du baryum. — Avec les flammes les plus vives que j'aie pu produire, j'ai trouvé $k = 1,93$ environ;

d'ailleurs, ces flammes ne donnent à la raie verte du baryum qu'un éclat comparable à celui que possèdent, pour cette valeur de k, les raies dont nous venons de nous occuper.

Raie verte du thallium. — Je n'ai employé que des flammes d'éclat assez faible et des solutions étendues, et j'ai trouvé des nombres voisins de 2; même observation que pour la raie précédente [1].

En résumé, nous avons toujours trouvé $k = 2$ et la transparence complète quand l'éclat de la raie est très petit; puis, l'éclat augmentant, k diminue d'abord proportionnellement, puis de moins en moins vite, passe par un minimum compris entre 1,47 et 1,28, puis par un maximum peu prononcé, et devient presque constant. Ces résultats établissent entre les diverses raies métalliques une parenté remarquable; les plus grandes différences qui existent entre elles sont relatives à l'étendue de la fonction k que peuvent donner les flammes employées.

DENSITÉ DE LA VAPEUR MÉTALLIQUE.

Dans le Chapitre précédent, nous avons vu que l'éclat d'une raie, d'une bande ou d'un spectre continu augmente toujours avec l'épaisseur de la couche de vapeur qui rayonne. D'autre part on sait que, cette épaisseur demeurant constante ainsi que la température, l'éclat du spectre augmente avec la densité de la vapeur; nous allons maintenant nous occuper de cette question.

On peut concevoir *a priori* que le rayonnement d'une masse infiniment petite de vapeur dépende de sa densité, ou, en d'autres termes, que le rayonnement des atomes dépende

---

[1] Dans des expériences anciennes, que je n'ai pas reprises, j'avais trouvé des nombres de l'ordre de grandeur de 1,4 avec des flammes assez vives.

de leur distance moyenne; mais il ne suffit pas, pour s'en assurer, de remarquer dans le spectre des changements produits par l'accroissement de densité. Pour constater la réalité de ce phénomène, une seule méthode paraît applicable : admettre que l'effet dont il s'agit est nul, calculer dans cette hypothèse des relations numériques, et les soumettre au contrôle de l'expérience; l'effet de la densité, s'il est réel, devra ressortir de cette comparaison sous forme d'erreur systématique. Nous allons donc, dans tout le cours de ce Chapitre, raisonner dans notre hypothèse du rayonnement élémentaire indépendant de la densité.

Considérons une couche homogène de vapeur, d'épaisseur E; soit p le pouvoir émissif de la couche pour un rayon de longueur d'onde déterminée. Si E prend un accroissement infiniment petit dE, l'accroissement correspondant dp peut se calculer ainsi. Le pouvoir émissif de la couche d'épaisseur dE qui s'ajoute à la couche primitive est, dans notre hypothèse, $m\mathrm{D}d\mathrm{E}$, D étant la densité de la vapeur, et m un coefficient constant (à une même température). Les rayons partis de cette couche traversent la couche primitive, dont le pouvoir absorbant est p; il vient donc

$$dp = m\mathrm{D}(1-p)d\mathrm{E},$$

dont l'intégrale est $p = 1 - \mathrm{C}e^{-m\mathrm{DE}}$.

Comme pour $\mathrm{E} = 0$ on a $p = 0$, la constante C est égale à l'unité, et il vient $p = 1 - e^{-m\mathrm{DE}}$. Ainsi, pour chaque rayon simple, le pouvoir émissif et le pouvoir absorbant ne dépendent que du produit DE, qui représente la quantité de vapeur contenue dans un cylindre droit ayant pour base l'unité et pour hauteur l'épaisseur de la couche. Nous désignerons ce produit par la lettre q. Ainsi, dans notre hypothèse, les propriétés optiques d'une couche homogène de vapeur ne dépendent que de q.

Réciproquement, deux couches de vapeur de même tem-

pérature qui donnent le même éclat à une raie donnent pour q le même nombre et sont identiques au point de vue optique. Ces deux couches doivent donc donner pour k la même valeur; par suite, k n'est fonction que de l'éclat de la raie et doit avoir la même valeur pour deux flammes d'épaisseurs différentes, mais de même éclat et de même température.

Ce résultat était de nature à pouvoir être contrôlé par l'expérience. Les deux couches de vapeur sur lesquelles il fallait opérer devaient avoir des épaisseurs différentes, mais des températures identiques. Pour réaliser ces conditions, j'ai opéré de la manière suivante. Devant la fente du collimateur (*Pl. I, fig.* 13) sont placées les deux flammes égales, comme pour opérer par la première méthode. Derrière elles on place le miroir M, et on le règle comme il est dit à la page 44.

La première flamme A étant tenue écartée, on mesure l'éclat i_1 de la seconde flamme B et, avec cette flamme B et le miroir, on mesure la valeur de k, comme il est dit à la page 44.

On ramène la première flamme A. On mesure l'éclat i_2 des deux flammes réunies; puis on mesure k avec les deux flammes ensemble et le miroir, en opérant comme si les deux flammes n'en faisaient qu'une seule.

En admettant que l'épaisseur de chacune des deux flammes soit $0^m,025$, on voit que cette dernière mesure de k donne le rapport suivant lequel s'accroît l'éclat de la raie quand l'épaisseur de la couche varie de $0^m,05$ à $0^m,10$; la première mesure de k donne ce même rapport, l'épaisseur de la couche variant de $0^m,025$ à $0^m,05$.

Ces deux mesures sont en général très-différentes, comme on devait s'y attendre. Si l'on fait un nombre suffisant de mesures, et qu'on les représente graphiquement toutes ensemble en prenant pour abscisse l'éclat i_1 ou i_2 et pour ordonnée k, on constate que les deux séries faites

avec des épaisseurs différentes sont représentées par la même courbe.

Voici le Tableau des expériences ; à côté de la valeur trouvée de k, on a mis la valeur calculée ou plutôt lue sur la courbe dont on vient de parler :

SODIUM (RAIE D).

Épaisseurs : $0^m,025$ et $0^m,05$.

Éclat i_1 (avec l'épaisseur $0^m,025$).	k calculé.	k trouvé.	Différence.
0,8	1,82	1,88	+ 0,06
0,85	1,81	1,84	+ 0,03
0,9	1,80	1,78	— 0,02
1,3	1,72	1,76	+ 0,04
1,8	1,64	1,62	— 0,02
1,9	1,63	1,59	— 0,04
3,6	1,47	1,47	0,00
3,8	1,46	1,47	+ 0,01
3,9	1,46	1,49	+ 0,03
5,2	1,40	1,38	— 0,02
5,5	1,39	1,40	+ 0,01
8,8	1,40	1,43	+ 0,03
10,5	1,44	1,44	0,00

Épaisseurs : $0^m,05$ et $0^m,10$.

Éclat i_2 (avec l'épaisseur $0^m,05$).	k calculé.	k trouvé.	Différence
0,9	1,80	1,79	— 0,01
1,3	1,72	1,75	+ 0,03
1,5	1,68	1,66	— 0,02
1,6	1,67	1,68	+ 0,01
1,9	1,63	1,66	+ 0,03
2,3	1,58	1,61	+ 0,03
2,6	1,55	1,55	0,00
2,8	1,53	1,54	+ 0,01

Éclat i_2 (avec l'épaisseur $0^m,025$).	k calculé.	k trouvé.	Différence.
4,0	1,45	1,45	0,00
4,5	1,43	1,44	+ 0,01
4,9	1,41	1,43	+ 0,02
5,3	1,40	1,43	+ 0,03
7,7	1,39	1,40	+ 0,01
7,8	1,39	1,37	— 0,02
8,4	1,40	1,41	+ 0,01
9,6	1,42	1,40	— 0,02
10,1	1,44	1,46	+ 0,02

STRONTIUM (RAIE BLEUE).

Epaisseurs : $0^m,025$ *et* $0^m,05$.

Éclat i_1 (avec l'épaisseur $0^m,025$).	k calculé.	k trouvé.	Différence.
0,95	1,80	1,80	0,00
1,2	1,76	1,80	+ 0,04
2,1	1,63	1,60	— 0,03
2,8	1,55	1,55	0,00
2,9	1,54	1,50	— 0,04
3,3	1,51	1,48	— 0,03
4,1	1,45	1,48	+ 0,03

Épaisseurs : $0^m,05$ *et* $0^m,10$.

Éclat i_2 (avec l'épaisseur $0^m,025$).	k calculé.	k trouvé.	Différence.
1,2	1,76	1,79	+ 0,03
1,3	1,75	1,70	— 0,05
1,9	1,65	1,69	+ 0,04
2,4	1,59	1,62	+ 0,03
3,4	1,49	1,49	0,00
4,1	1,45	1,44	— 0,01
5,0	1,41	1,41	0,00

LITHIUM (RAIE ROUGE).

Épaisseurs : 0m,025 *et* 0m,05.

Éclat i_1 (avec l'épaisseur 0m,025).	k calculé.	k trouvé.	Différence.
0,20	1,95	1,95	0,00
0,75	1,80	1,85	+ 0,05
0,80	1,80	1,83	+ 0,03
1,0	1,74	1,75	+ 0,01
1,3	1,67	1,70	+ 0,03
3,2	1,42	1,40	— 0,02
3,6	1,40	1,39	— 0,01
4,4	1,37	1,36	— 0,01
4,7	1,36	1,36	0,00
6,0	1,34	1,35	+ 0,01
8,7	1,35	1,32	— 0,03

Épaisseurs : 0m,05 *et* 0m,10.

Éclat i_2 (avec l'épaisseur 0m,05).	k calculé.	k trouvé.	Différence.
0,4	1,89	1,89	0,00
0,6	1,85	1,86	+ 0,01
1,3	1,67	1,65	— 0,02
2,9	1,44	1,40	— 0,04
4,4	1,37	1,38	— 0,01
5,6	1,35	1,35	0,00
5,9	1,34	1,39	+ 0,05
7,7	1,34	1,33	— 0,01

Les différences sont de l'ordre des erreurs d'observation, et, de plus, elles paraissent tout à fait irrégulières. Nous voyons donc que, comme nous l'indiquait notre hypothèse, k ne dépend que de l'éclat de la raie ([1]).

([1]) Ces résultats permettent d'établir, indépendamment de ce qui va suivre, qu'une raie étroite n'est pas formée d'un seul rayon. Soit, en effet,

Nous allons faire d'autres applications de cette hypothèse. Nous en avons déduit cette conséquence que l'éclat i de la raie ne dépend que de la quantité q; nous allons nous occuper de calculer cette fonction pour la raie D.

Pour la flamme qui donne $k = 1,9$, nous avons pris $i = 1$ (Tableau de la page 48) (*Pl. I*, courbe *fig.* 8), et nous prendrons aussi $q = 1$ pour cette même flamme. Pour $q = 2$, l'éclat de la raie se trouve, dans notre hypothèse, multiplié par k, par suite $i = 1,9$. Pour cette valeur de i, nous avons $k = 1,812$; par suite, pour $q = 4$, nous aurons

$$i = 1,9 \times 1,812 = 3,44.$$

Pour cette valeur de i, $k = 1,68$; nous aurons donc, pour $q = 8$,

$$i = 3,44 \times 1,68 = 5,78,$$

et ainsi de suite jusqu'à la limite des expériences.

Ces valeurs de la fonction se séparent rapidement et ne sont pas assez nombreuses pour qu'on puisse interpoler, sauf toutefois au début. Nous avons vu que pour des flammes très-peu chargées la transparence est complète; par suite, pour de très-petites valeurs de q, la fonction i lui est proportionnelle. Elle peut donc se mettre sous cette forme :

$$i = aq + bq^2 + cq^3 + \dots.$$

---

une couche homogène de vapeur; pour l'épaisseur 1 l'intensité d'un rayon étant i_1, pour l'épaisseur 2 l'intensité i_2 de ce rayon sera $i_1 + i_1(1-a)$, et pour l'épaisseur 4 l'intensité i_4 sera $i_1[1 + (1-a) + (1-a)^2 + (1-a)^3]$.

Posons

$$k' = \frac{i_2}{i_1} = 2 - a$$

et

$$k'' = \frac{i_4}{i_2} = \frac{1 + (1-a) + (1-a)^2 + (1-a)^3}{2-a} = 2 - 2a + a^2.$$

On voit que, a étant plus petit que 1, k'' est plus petit que k'. Au contraire, nous avons vu que pour une raie la valeur de k augmente, dans certains cas, lorsque l'épaisseur de la flamme est doublée, et, en tous cas, la relation entre k'' et k' n'est pas vérifiée.

Pour déterminer ces coefficients, nous avons les trois équations

$$1 = a + b + c,$$
$$1,9 = a.2 + b.4 + c.8,$$
$$3.44 = a.4 + b.16 + c.64,$$

d'où

$$a = 1,054,$$
$$b = -0,056,$$
$$c = 0,002.$$

Au moyen de la formule précédente, nous calculerons la valeur de i pour $q = 0,75$, par exemple, et, au moyen de ce point de départ, nous calculerons une série de valeurs de la fonction pour $q = 1, 5; 3; 6; 12; \ldots$, comme nous l'avons fait déjà. On calcule ainsi un aussi grand nombre de valeurs qu'il est nécessaire, et on les réunit par une courbe d'interpolation. Voici quelques nombres lus sur cette courbe (¹) :

q.	i.	q.	i.	q.	i.
1....	1,00	40...	14,40	6000...	165,00
2....	1,90	50...	15,80	7000...	177,00
3....	2,67	100...	21,70	8000...	188,50
4....	3,44	250...	34,10	9000...	199,00
5....	4,09	500...	48,50	10000...	208,00
6....	4,66	750...	59,50	11000...	217,00
8....	5,73	1000...	69,50	12000...	226,00
10....	6,66	2000...	98,40	13000...	234,00
12....	7,43	3000...	119,40	14000...	242,00
16....	8,82	4000...	137,50	15000...	250,00
20....	10,00	5000...	152,00	16000...	258,00
30....	12,50				

(¹) A partir de $q = 30$ environ, k oscille autour de $\sqrt{2}$ sans s'en écarter beaucoup. Or, si k était toujours égal à ce nombre, on aurait $i = \sqrt{q}$, à un facteur constant près; c'est donc la valeur approchée de i à partir de $q = 30$ jusqu'à la limite du Tableau.

Ces résultats sont l'expression directe de notre hypothèse; nous allons les soumettre à l'expérience.

1° *Comparaison de la raie D et du spectre continu.* — Nous avons vu que le spectre continu du sodium, près de la raie D, doit être attribué comme cette raie à la vapeur de sodium libre; nous avons vu aussi que la flamme est entièrement transparente pour les rayons qui constituent ce fond; il en résulte, dans notre hypothèse, que l'éclat du fond est exactement proportionnel à q.

Soit une flamme qui donne à la raie D l'éclat i_1, correspondant à la valeur q_1 de q. Soit i'_1 l'éclat du fond en un point déterminé près de la raie. Changeons la solution, en sorte que la flamme soit plus chargée; i_1, i'_1 et q_1 deviennent i_2, i'_2 et q_2.

Nous avons $\frac{q_1}{q_2} = \frac{i'_1}{i'_2}$. Ce rapport étant connu ainsi que q_1, nous calculerons q_2, nous en déduirons i_2 au moyen du Tableau précédent, et nous le comparerons à la valeur trouvée par l'expérience [1].

La principale difficulté des mesures, c'est le voisinage de la raie dont l'éclat est très-grand par rapport à celui du fond. Il faut que les surfaces des prismes et des lentilles soient bien polies et parfaitement propres, et que les lèvres de la fente soient enfumées avec soin. On se plaçait à une distance de $0^m,0015$ à $0^m,002$ de la raie, vers les longueurs d'onde 570-580 et 600-610; i_2 a toujours été compris entre 90 et 150.

Voici le Tableau des expériences.

---

[1] Il faut évidemment que l'unité d'éclat pour la raie soit la même qui a servi au calcul du Tableau. Pour la retrouver, le meilleur moyen consiste à faire quelques mesures de k dans la région où ce rapport varie rapidement avec l'éclat.

$\frac{i'_2}{i'_1}$.	$\frac{i_2}{i_1}$ calculé.	$\frac{i_2}{i_1}$ trouvé.	Différence.
1,51	1,21	1,23	+ 0,02
2,14	1,43	1,51	+ 0,08
2,30	1,49	1,59	+ 0,10
2,50	1,55	1,58	+ 0,03
2,68	1,60	1,56	— 0,04
2,74	1,62	1,64	+ 0,02
2,78	1,64	1,63	— 0,01
3,32	1,80	1,69	— 0,11
3,64	1,88	1,90	+ 0,02
3,68	1,90	1,96	+ 0,06
4,00	1,95	1,86	— 0,09
5,00	2,21	2,30	+ 0,09
5,40	2,31	2,40	+ 0,09
5,70	2,33	2,48	+ 0,15
6,17	2,45	2,50	+ 0,05
8,20	2,87	3,07	+ 0,20
11,00	3,37	3,09	— 0,18

L'accord n'est pas très-satisfaisant et les erreurs positives paraissent l'emporter; mais on ne pouvait guère attendre mieux d'une expérience aussi complexe, et l'ensemble des mesures est conforme au calcul.

2° *Comparaison des deux raies* D_1 *et* D_2. — Ces deux raies vont nous donner une vérification analogue à la précédente. Occupons-nous d'abord de D_1. Soit i_1 son éclat; posons $i_1 = f(q)$. Nous pouvons calculer cette fonction au moyen de la fonction k, comme nous l'avons fait pour l'ensemble des deux raies et à l'aide des expériences de la page 52. Supposons ce calcul fait, en prenant $q = 1$ pour la flamme qui donne $k = 1,9$ avec la raie D_1.

Soit i_2 l'éclat de D_2; posons $i_2 = \varphi(q)$. Calculons de même $\varphi(q)$ au moyen de la fonction k, en prenant encore $q = 1$ pour la flamme qui donne, avec D_2, $k = 1,9$. La

5.

fonction k est la même pour ces deux raies; par suite, les deux fonctions φ et f ne peuvent différer qu'en ceci, que l'unité avec laquelle est mesuré q peut n'être pas la même pour ces deux fonctions. Nous aurons donc, en adoptant l'unité définie la première, et appelant $\frac{1}{n}$ le rapport de la seconde unité à celle-ci,

$$i_1 = f(q),$$
$$i_2 = f(nq).$$

Connaissant i_1 pour une flamme déterminée, on pourrait en déduire $\frac{i_2}{i_1}$, si n était donné. On peut donc vérifier la formule en déduisant cette constante d'une des mesures et s'en servant pour calculer les résultats des autres.

On voit que n n'est autre chose que le rapport $\frac{i_2}{i_1}$ de l'éclat des deux raies dans les flammes d'éclat très petit. En effet, la fonction $f(q)$ se réduisant à la proportionnalité, on a

$$i_1 = mq \quad \text{et} \quad i_2 = mnq,$$

d'où

$$\frac{i_2}{i_1} = n.$$

Les expériences ont été faites immédiatement après les séries de mesures de la page 52; par suite, l'unité était bien déterminée. On amenait sur la fente oculaire les deux raies successivement, en croisant les expériences. Voici deux séries distinctes :

Première série.

i_1.	$\frac{i_2}{i_1}$ calculé.	$\frac{i_2}{i_1}$ trouvé.
0	1,90	»
0,39	1,86	1,94
1,14	1,85	1,90

i_1.	$\frac{i_2}{i_1}$ calculé.	$\frac{i_2}{i_1}$ trouvé.
2,88	1,78	1,80
3,80	1,73	1,68
6,80	1,45	1,44
9,80	1,37	1,43
15,20	1,33	1,27
15,80	1,34	1,28
18,20	1,34	1,25
20,60	1,40	1,37
21,80	1,39	1,36
22,40	1,40	1,33
23,40	1,39	1,42
29,60	1,38	1,31
35,20	1,35	1,26
38,40	1,34	1,30

Deuxième série.

i_1.	$\frac{i_2}{i_1}$ calculé.	$\frac{i_2}{i_1}$ trouvé.
0	2,00	»
0,053	1,94	1,93
0,099	1,88	1,91
0,127	1,84	1,96
0,167	1,79	1,86
0,198	1,75	1,78
0,186	1,76	1,66
0,219	1,73	1,76
0,389	1,56	1,54
0,460	1,52	1,65
0,530	1,48	1,46
0,690	1,42	1,40
0,840	1,39	1,36
1,210	1,36	1,37
1,280	1,36	1,48

L'ensemble des expériences confirme le calcul, quoique leur concordance laisse à désirer.

Les deux raies violettes du rubidium nous donnent une vérification analogue. En appelant i_1 l'éclat de la moins réfrangible et i_2 l'éclat de l'autre, on a, en opérant comme pour les raies D_1 et D_2 et au moyen des expériences de la page 54,

i_1.	$\frac{i_2}{i_1}$ calculé.	$\frac{i_2}{i_1}$ trouvé.
0	2,90	»
1,10	2,32	2,20
2,19	2,08	2,11
3,16	1,91	1,89

Ici, le rapport de l'éclat des deux raies du groupe, dans les flammes très peu chargées, est 2,9; pour le sodium, nous avions trouvé 2 et 1,9; ces nombres sont presque égaux à 3 et à 2, et la simplicité de ces rapports mérite d'être remarquée.

En résumé, nous avons toujours trouvé un accord suffisant entre le calcul et l'observation. Nous pouvons donc dire que, à l'approximation des mesures, l'effet que nous cherchions à mettre en évidence est insensible, et que le rayonnement élémentaire de la vapeur est indépendant de sa densité. Il convient toutefois de remarquer que cette densité, même dans les flammes les plus chargées, est toujours fort petite; la question demeure donc réservée pour les vapeurs de grande densité.

REMARQUES SUR LES RÉSULTATS QUI PRÉCÈDENT.

1° Nous avons vu que les propriétés optiques d'une couche homogène ne dépendent que du produit q. Soit derrière cette couche une autre couche homogène de même température que la première, mais d'épaisseur et de densité

différentes, pour laquelle ce produit aura une valeur q'; on voit immédiatement que ce système est équivalent à une seule couche, pour laquelle le produit considéré serait $q + q'$. Ce raisonnement, par une généralisation évidente, conduit à cet énoncé :

Les propriétés optiques d'une couche de vapeur incandescente, de température uniforme, ne dépendent que du produit q de l'épaisseur de la couche par la densité moyenne de la vapeur.

2° Au moyen de la fonction $i = f(q)$, nous sommes en mesure de traiter le problème général de la transparence d'une flamme pour le rayonnement d'une autre flamme de même température. Soient i_1, i_2 l'éclat de la raie donnée par les deux flammes séparées, q_1 et q_2 les valeurs correspondantes de q; l'éclat I de la raie donnée par les deux flammes réunies sera $I = f(q_1 + q_2)$; par suite, la fraction du rayonnement de la seconde flamme qui est transmise à travers la première a pour expression $\frac{I - i_1}{i_2} = \frac{f(q_1 + q_2) - f(q_1)}{f(q_2)}$. Le Tableau suivant donne, pour la raie D, la valeur de cette expression avec des flammes de faible éclat. Le Tableau est à double entrée : sur l'horizontale supérieure sont les valeurs de l'éclat i_2 de la flamme qui rayonne; sur la verticale de gauche sont les valeurs de l'éclat i_1 de la flamme qui est traversée par les rayons; au point de rencontre de l'horizontale et de la verticale menées par une valeur de i_1 et une valeur de i_2, se trouve le rapport $\frac{I - i_1}{i_2}$. Le Tableau a été calculé pour le sodium au moyen de la Table de la page 48; mais il serait peu différent pour les autres raies étroites, du moins tant que i_2 est petit. L'unité d'éclat est, comme toujours, l'éclat de la raie pour la flamme qui donne $k = 1,9$.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30
0.......	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1.......	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90	0,91	0,91	0,92	0,92	0,93	0,93	0,94	0,94	0,95	0,95	0,96	0,96	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97
2.......	0,80	0,80	0,80	0,81	0,81	0,82	0,83	0,84	0,85	0,86	0,87	0,88	0,88	0,89	0,91	0,92	0,92	0,93	0,93	0,93	0,93	0,94
3.......	0,71	0,71	0,71	0,72	0,73	0,74	0,75	0,76	0,77	0,78	0,79	0,80	0,82	0,84	0,86	0,87	0,88	0,88	0,89	0,89	0,90	0,90
4.......	0,62	0,62	0,63	0,63	0,64	0,65	0,67	0,68	0,70	0,72	0,73	0,75	0,76	0,78	0,81	0,83	0,84	0,86	0,87	0,87	0,87	0,87
5.......	0,54	0,54	0,55	0,56	0,57	0,58	0,60	0,62	0,63	0,65	0,67	0,68	0,70	0,73	0,76	0,78	0,80	0,82	0,83	0,84	0,84	0,85
6.......	0,48	0,48	0,49	0,49	0,50	0,52	0,53	0,55	0,57	0,59	0,61	0,63	0,65	0,68	0,72	0,74	0,77	0,78	0,80	0,81	0,82	0,82
7.......	0,41	0,41	0,42	0,43	0,45	0,46	0,47	0,49	0,51	0,53	0,55	0,57	0,59	0,63	0,67	0,70	0,72	0,75	0,76	0,77	0,78	0,79
8.......	0,35	0,36	0,37	0,38	0,39	0,41	0,42	0,44	0,46	0,48	0,50	0,52	0,55	0,58	0,62	0,65	0,68	0,71	0,73	0,74	0,76	0,76
9.......	0,30	0,30	0,32	0,34	0,35	0,37	0,38	0,40	0,42	0,44	0,46	0,48	0,50	0,54	0,58	0,61	0,64	0,67	0,69	0,72	0,73	0,74
10.......	//	//	//	//	0,31	0,33	0,35	0,37	0,38	0,40	0,42	0,44	0,46	0,50	0,54	0,57	0,61	0,64	0,67	0,68	0,69	0,71
12.......	//	//	//	//	//	//	//	0,30	0,32	0,34	0,36	0,37	0,39	0,43	0,47	0,52	0,55	0,58	0,61	0,63	0,65	0,67
14.......	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	0,31	0,33	0,35	0,38	0,42	0,46	0,49	0,53	0,56	0,58	0,61	0,63
16.......	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	0,30	0,33	0,37	0,41	0,44	0,48	0,52	0,54	0,57	0,58
18.......	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	0,30	0,34	0,37	0,41	0,44	0,47	0,51	0,53	0,55

On remarquera que $\frac{I - i_1}{i_2}$ est sensiblement indépendant de i_2 tant que cet éclat est petit. Pour les valeurs de i_1 et de i_2 plus grandes que celles de ce Tableau, on a approximativement ([1])

$$i_1 = \sqrt{q_1}, \quad i_2 = \sqrt{q_2} \quad \text{et} \quad I = \sqrt{q_1 + q_2};$$

on a donc cette relation approximative,

$$\frac{I - i_1}{i_2} = \sqrt{1 + \frac{q_1}{q_2}} - \sqrt{\frac{q_1}{q_2}} = \sqrt{1 + \frac{i_1^2}{i_2^2}} - \frac{i_1}{i_2},$$

les radicaux étant pris positivement.

3° Si nous faisons avec les autres raies le même calcul qui nous a donné la fonction $i = f(q)$ pour la raie D, en prenant toujours $q = 1$ et $i = 1$ pour la flamme qui donne $k = 1,9$, nous trouverons des fonctions tout à fait analogues à celle que nous connaissons déjà, et qui sont inscrites dans le Tableau suivant; seulement, comme on le voit, les expériences s'arrêtent bien plus tôt que pour le sodium, bien que des solutions aussi concentrées aient été employées ([2]) :

([1]) P. 65, note.

([2]) On remarquera que pour la raie D les valeurs de i inscrites à ce Tableau ne concordent pas exactement avec celles du Tableau de la page 65. Ce dernier a été déduit d'une courbe d'interpolation, tandis que celui qui est ici a été calculé directement; de là ces légères différences.

P.	q.	SODIUM (raie D).		LITHIUM (raie rouge).		STRONTIUM (raie bleue).		CALCIUM (raie violette).		RUBIDIUM (raie 420,2).	
		i.	h.	i.	h.	i.	h.	i.	h.	i.	h.
0,1	1	1,0	0,05	1,0	0,05	1,0	0,05	1,0	0,05	1,0	0,05
0,19	2	1,9	0,094	1,9	0,10	1,9	0,095	1,9	0,095	1,9	0,095
0,344	4	3,43	0,169	3,42	0,165	3,44	0,15	3,44	0,15	3,44	0,15
0,57	8	5,73	0,230	5,70	0,24	5,85	0,21	5,85	0,21	5,82	0,23
0,815	16	8,82	0,274	8,65	0,295	9,24	0,26	9,24	0,26	8,96	0,27
0,966	32	12,83	0,302	12,21	0,335	13,67	0,29	13,67	0,30	13,08	0,29
0,999	64	17,9	0,31	16,24	0,34	19,61	//	19,14	//	18,6	//
0,999	128	24,7	0,30	21,40	0,33	//	//	//	//	//	//
0,999	256	34,4	0,29	28,72	0,31	//	//	//	//	//	//
0,999	512	49,1	0,28	39,9	//	//	//	//	//	//	//
0,999	1024	71,3	0,29	//	//	//	//	//	//	//	//
0,999	2048	101,8	0,30	//	//	//	//	//	//	//	//
0,999	4096	172,9	0,31	//	//	//	//	//	//	//	//
0,999	8192	194,5	0,32	//	//	//	//	//	//	//	//
0,999	16384	264,6	//	//	//	//	//	//	//	//	//

4° La fonction k a une signification théorique simple qu'il est utile de connaître. Soit p le pouvoir émissif de la flamme pour le rayon de longueur d'onde λ; l'éclat de la raie donnée par une flamme sera, à un facteur constant près, $\int p\,d\lambda$. Les limites de l'intégrale sont prises de part et d'autre de la raie; elles dépendent de la largeur donnée aux fentes, et il est inutile de les déterminer, puisque l'éclat du fond est fort petit par rapport à celui de la raie. Avec deux flammes égales réunies, le pouvoir émissif deviendra $p + p\,(1 - p)$, comme le montre le principe de l'égalité des pouvoirs émissifs et absorbants; l'éclat de la raie sera donc $2\int p\,d\lambda - \int p^2\,d\lambda$; on aura donc

$$1 - \frac{k}{2} = \frac{\int p^2\,d\lambda}{2\int p\,d\lambda}.$$

Le second membre est l'ordonnée h du centre de gravité de l'aire comprise entre l'axe des λ et la courbe représentative de la fonction p. On peut suivre, dans le Tableau qui précède, la variation de h.

L'ordonnée maximum P de la courbe des pouvoirs émissifs est au moins égale à $2h$; par suite, pour $q = 1$, elle est au moins égale à $0,1$; pour $q = 2$, elle sera $0,1 \times 2 - (0,1)^2 = 0,19$, et ainsi de suite. C'est ainsi qu'ont été calculées les valeurs inscrites au Tableau précédent; il ne faut pas oublier que ce sont des limites inférieures.

On voit que, dans les limites des expériences, P atteint l'unité pour toutes les raies de ce Tableau, auxquelles il faut joindre la raie rouge du potassium. Pour toutes ces raies, les flammes employées en dernier lieu sont opaques pour une certaine longueur d'onde et capables de produire un *renversement complet*.

A partir de $q = 64$, P a donc atteint son maximum. A partir de ce point jusqu'à la limite des expériences pour le sodium, q devient 250 fois plus grand, et l'éclat de la raie 14 fois plus grand. Cet accroissement d'éclat ne peut

se faire que par l'élargissement de chacune des raies du groupe D. C'est une conséquence nécessaire de tout ce qui précède que la largeur et la diffusion des raies dépendent, non pas de la pression ou de la densité de la vapeur, mais seulement de la quantité de vapeur q (¹). Il est facile de comprendre comment se fait cet élargissement. Le milieu de la raie, formé de rayons très-intenses, n'augmente plus d'éclat; l'éclat du fond qui entoure la raie s'accroît proportionnellement à q; entre ces deux extrêmes on doit trouver tous les degrés intermédiaires, si la raie se raccorde avec le fond. L'augmentation d'éclat de la raie se fait donc pour ainsi dire latéralement, et sa largeur augmente. Cet élargissement ne peut être limité que par l'absence du fond; or nous avons vu que, pour le sodium, ce fond occupe au moins l'intervalle des longueurs d'onde 530 et 650, c'est-à-dire la moitié du spectre.

J'ai voulu examiner comment se fait cet élargissement. Pour faire l'expérience d'une manière correcte, il faut employer la flamme enveloppée (*Pl. I, fig.* 14) et une solution concentrée d'un sel de soude; on a ainsi des raies élargies sans renversement. Derrière la flamme on met un écran dont le bord supérieur est au-dessous de l'axe du collimateur; sur cet axe est le miroir; le foyer conjugué du milieu de la fente F se trouve sur le bord de l'écran, en F'. Il en résulte que la moitié supérieure de la fente reçoit la lumière de la flamme seule; la moitié inférieure reçoit de plus la lumière réfléchie par le miroir à travers la flamme, et la séparation des deux spectres est une ligne nette. On observe avec les prismes composés et un grossissement de 20 fois. Le phénomène est très-net; il y a accroissement d'éclat, non pas au milieu de chacune des deux raies, mais

(¹) Dans les expériences analogues à celles-ci. J'ai dit plus haut que je regardais ces résultats comme acquis seulement pour les vapeurs métalliques de densité très-petite, comme c'est toujours le cas dans les flammes colorées.

sur leur côté et dans le fond qui les entoure, et l'effet résultant est un accroissement de largeur et de diffusion pour ces raies.

On peut rendre l'élargissement bien plus marqué en employant la lampe à vingt becs ([1]) avec le miroir. En plaçant dans la flamme un écran mobile, on fait varier son épaisseur de $0^m,01$ à $0^m,25$. Dans le premier cas, les raies sont à peine élargies; dans le second, elles deviennent si larges, que leur intervalle a presque complètement disparu. Mais il y a ici un renversement considérable, qui s'accroît aussi avec l'épaisseur et qui complique le phénomène.

5° Ces résultats suggèrent une autre remarque. Dans une flamme très peu chargée, l'absorption est très-petite pour tous les rayons, et, par suite, une pareille flamme rayonne, sauf l'intensité, comme le ferait un seul des atomes de la vapeur métallique. Considérons au contraire la dernière flamme du Tableau précédent pour le sodium. Si toute la lumière rayonnée par les atomes de la vapeur pouvait sortir de la flamme, le pouvoir émissif du rayon le plus intense, pour lequel nous avons calculé P, serait 1638,4 au moins; en réalité, ce pouvoir émissif ne peut pas dépasser l'unité. Pour l'ensemble de la raie D, l'éclat serait $1,054 \times q$ ([2]), soit 17269; il n'est que de 264,6, soit les 0,015 de ce nombre. Au contraire, pour le fond, toute la lumière émise sort de la flamme et l'éclat est proportionnel à q. Ainsi, dans une pareille flamme, une très grande partie de la lumière émise par la vapeur est absorbée avant de sortir de la flamme, et cette absorption, étant élective, modifie profondément le rayonnement. On ne peut donc pas, de l'examen d'une flamme, conclure à la qualité du rayonnement élémentaire de la vapeur métallique qu'elle contient sans une discussion approfondie.

([1]) Décrite à la page 99 (*Pl. I, fig.* 15).

([2]) Nous avons vu (p. 65) que, pour des flammes d'éclat tres-petit, on a

$$i = 1,054q - 0,056q^2 + 0,002q^3 + \ldots.$$

DES AUTRES CAUSES DONT DÉPEND L'ÉCLAT DES FLAMMES COLORÉES.

Nous avons vu comment l'éclat de ces flammes varie avec l'épaisseur de la couche de vapeur et la densité de cette vapeur. Il nous reste, pour nous faire une idée un peu complète de la constitution de nos flammes, à examiner l'influence que peuvent avoir sur leur éclat les variations de température et de composition de la flamme elle-même, la quantité de sel qu'entraîne le mélange gazeux et la nature de ce sel. Ces phénomènes sont souvent complexes, et leur étude détaillée ne pouvait trouver place ici; mais il m'a paru utile d'en faire une revue générale, qui était presque nécessaire pour la bonne exécution des expériences qui précèdent, et qui par elle-même n'a pas été dépourvue d'intérêt.

Température de la flamme. — On sait, depuis les travaux de Mitscherlich, que certains chlorures, bromures, etc., donnent dans la flamme de la lampe Bunsen des raies spéciales, dues sans doute au sel volatilisé sans décomposition. J'ai été surpris, au début de mes expériences, de voir que mes flammes ne montrent pas en général ces raies. Ainsi, en employant du chlorure de calcium ou du chlorure de cuivre, on n'a pas trace de la double raie 619-620 du premier ou des belles bandes bleues du second; de même pour le chlorure d'or, le chlorure de cobalt, etc. Avec le chlorure de strontium la bande 635 est encore visible, et le chlorure de baryum donne son spectre ordinaire. Ces différences m'ont paru tenir à ce que, en opérant par la méthode usuelle ou par la méthode de Mitscherlich, on refroidit fortement les portions de la flamme qui se chargent de vapeurs métalliques, ce qui permet aux composés de se volatiliser sans décomposition. En effet, si dans une de nos flammes chargées de chlorure de cuivre on place un corps froid, comme une baguette de verre, on le voit s'entourer d'une gaîne bleue qui donne le spectre du chlo-

rure; ce spectre apparaît aussi, absolument pur et sans mélange du spectre de l'oxyde, à la pointe de la flamme, lorsqu'elle est chargée d'un très-grand excès d'air. J'ai fait aussi quelques expériences avec des flammes dans lesquelles le gaz était remplacé par de la vapeur d'alcool; elles étaient produites simplement en mettant dans le pulvérisateur une solution alcoolique d'un sel convenable. Ces flammes, beaucoup moins chaudes que les autres, donnaient les bandes du chlorure de cuivre, la double raie du chlorure de calcium et les bandes du chlorure de strontium [1].

Nous allons maintenant envisager cette question de la température à un point de vue plus général. Pour comparer deux flammes produites par le même mélange, mais de températures inégales, j'ai employé le mode opératoire suivant.

L'appareil est disposé comme dans la *fig.* 9, et comme si l'on voulait mesurer la valeur de k avec deux flammes égales. Seulement, le débit de B est rendu trois ou quatre fois plus grand que celui de A, si bien que dans cette lampe la vitesse d'écoulement du mélange est plus petite que la vitesse d'inflammation. La combustion commence alors sur la toile métallique, qui rougit faiblement, et la flamme se trouve refroidie d'autant plus que le débit est plus petit.

Dans les expériences dont je vais donner le Tableau, on a mesuré l'éclat de la flamme A seule, un écran étant placé entre les deux flammes; l'éclat de B seule, A étant écartée, et l'éclat de A et de B réunies, dans la position de la figure. Les expériences ont été faites avec le sodium; on a mesuré l'éclat de la raie et celui de deux portions du fond, λ' et λ'', dont les longueurs d'onde sont 615 et 570.

---

[1] Il est remarquable que ces spectres de corps composés se retrouvent presque tous avec une grande intensité dans le spectre de l'étincelle d'induction éclatant sur une solution du sel (*Spectres lumineux*, passim). On pourrait en conclure que certaines portions de l'étincelle sont plus froides que nos flammes.

Nos D'ORDRE.	NATURE DES FLAMMES.	λ'.	RAIE D.	λ''.	TRANSMISSION. Trouvé.	TRANSMISSION. Calculé.
I	Flamme chaude, épaisseur approchée $0^m,025$	1,00	1,00	1,00	0,44	0,42
	Flamme refroidie, » $0^m,03$	0,23	0,23	0,20		
	Les deux flammes réunies	1,21	0,67	1,16		
II	Flamme chaude, épaisseur approchée $0^m,025$	1,00	1,00	1,00	0,42	0,42
	Flamme refroidie, » 0,3	0,20	0,20	0,19		
	Les deux flammes réunies		0,62			
III	Flamme chaude, épaisseur approchée $0^m,025$	1,00	1,00	1,00	0,42	0,41
	Flamme refroidie, » $0^m,2$	0,43	0,42	0,42		
	Les deux flammes réunies		0,84			
IV	Flamme chaude, épaisseur approchée $0^m,03$	1,00	1,00	1,00	0,46	0,45
	Flamme refroidie, » $0^m,02$	0,26	0,32	0,26		
	Les deux flammes réunies. »		0,78			
V	Flamme chaude, épaisseur approchée $0^m,03$	1,00	1,00	1,00	0,49	0,43
	Flamme refroidie, » $0^m,03$	0,059	0,061	0,048		
	Les deux flammes réunies		0,55			

Nous devons supposer que la perte d'éclat que subit la flamme en se refroidissant tient à deux causes simultanées : 1° à la variation de la quantité de vapeur q ; 2° à la diminution du rayonnement, produite par l'abaissement de température. On peut admettre, au moins pour une première approximation, que le pouvoir absorbant et le pouvoir émissif d'une couche de vapeur ne dépendent pas de sa température. Dans cette hypothèse, si q avait la même valeur pour la flamme chaude et la flamme refroidie, l'éclat d'une quelconque des portions du spectre diminuerait, en passant de la première à la seconde flamme, dans le même rapport que le ferait l'éclat d'un corps noir porté successivement à la température des deux flammes. Soient R, R' et R'' ce rapport pour la raie et les deux portions du fond λ' et λ''. Comme ce rapport est une fonction continue de la longueur d'onde, et que λ' et λ'' sont à peu près symétriques par rapport à la raie, on peut prendre

$$R = \frac{R' + R''}{2}.$$

Nous avons vu, d'autre part, que, pour des flammes de même température et chargées comme celles-ci d'une quantité notable de sodium, l'éclat de la raie est à peu près proportionnel à $\sqrt{q}$, tandis que l'éclat du fond est proportionnel à q. Nous aurons donc, en appelant q_1 et q_2 la valeur de q pour la flamme chaude et la flamme refroidie ; i_1, i_2, i'_1, i'_2, i''_1, i''_2 l'éclat de la raie de λ' et de λ'' pour ces deux flammes, ces trois équations

$$\frac{i_2}{i_1} = \sqrt{\frac{q_2}{q_1}}\ \frac{R' + R''}{2},$$

$$\frac{i'_2}{i'_1} = \frac{q_2}{q_1} R',$$

$$\frac{i''_2}{i''_1} = \frac{q_2}{q_1} R''.$$

On en tire immédiatement $\frac{q_2}{q_1}$, R′ et R″. On peut vérifier ce résultat de la manière suivante. La fraction de l'éclat de la flamme chaude qui est transmise à travers la flamme refroidie est, pour la raie D, en appelant I l'éclat de la raie avec les deux flammes réunies, $\frac{I - i_2}{i_1}$. Dans notre hypothèse, cette transmission est la même que si les deux flammes avaient la même température; elle est donc égale (p. 73) à

$$\sqrt{1 + \frac{q_2}{q_1}} - \sqrt{\frac{q_2}{q_1}}$$

et peut se calculer facilement. Les deux dernières colonnes du Tableau précédent donnent la valeur calculée et la valeur observée; elles se rapprochent assez pour qu'on soit autorisé à faire usage des formules précédentes.

Voici les résultats du calcul pour les cinq expériences du Tableau précédent :

Nos d'ordre.	$\frac{q_2}{q_1}$	R′.	R″.
I............	0,94	0,24	0,21
II............	0,95	0,21	0,20
III............	1,01	0,43	0,42
IV............	0,81	0,32	0,32
V............	0,88	0,067	0,055

On voit que la quantité de vapeur varie peu et que la flamme diminue d'éclat à peu près comme le ferait un corps noir à sa température.

La partie la plus réfrangible du fond du sodium se comporte tout différemment et s'affaiblit beaucoup moins vite, comme le montre cette expérience :

	$\lambda = 653$	615	570	540	520	487	440
Flamme chaude, éclat.	1	1	1	1	1	1	1
Flamme refroidie....	0,33	0,30	0,31	0,38	0,52	0,60	0,60

Le sens de cette différence est tel, qu'elle ne peut s'expliquer qu'en admettant que ce spectre continu est complexe, formé par la superposition de deux spectres continus, dont l'un s'affaiblit rapidement dès qu'on s'éloigne de la raie D, et dont l'autre serait dû à la vapeur de quelque composé, dont la proportion augmenterait dans la flamme à mesure qu'elle se refroidit.

Les bandes du baryum présentent un phénomène analogue, sur lequel nous reviendrons :

	Raie verte.	δ.	ξ.	γ.	$\varkappa$.	ι.
Flamme chaude. .	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Flamme refroidie.	0,36 (¹)	0,52	0,51	0,51	0,29	0,30

Si l'on compare de cette façon des métaux différents, on trouve des différences analogues, dues sans doute en majeure partie aux réactions que détermine l'abaissement de température. Voici quelques résultats obtenus ainsi ; on donne seulement le rapport de l'éclat de la flamme refroidie à celui de la flamme chaude :

Sodium (raie D) et lithium : 0,41 et 0,36.

Autre expérience : 0,32 et 0,28.

(¹) Corrigé : 0,28. Voici la raison d'être de cette correction. La raie verte se projette sur la bande δ, si bien que l'éclat mesuré est la somme de deux termes, dont l'un est l'éclat de la raie et l'autre l'éclat de la portion de la bande à laquelle elle est superposée. Comme cette bande est fort régulière, on peut admettre que ce dernier terme est la moyenne des mesures faites en plaçant la fente oculaire sur la bande δ, de part et d'autre de la raie, et tangentiellement à celle-ci. Voici une expérience :

Éclat de la raie	....	0,479
Éclat de la bande, à droite	....	0,250
» à gauche	....	0,161

Si la raie n'existait pas, l'éclat de la bande au point occupé par la raie serait $\frac{0,250 + 0,161}{2} = 0,205$. Par suite, l'éclat de la raie seule serait $0,479 - 0,205 = 0,274$.

En faisant la même expérience pour une seconde flamme, on en déduira le véritable rapport suivant lequel a varié l'éclat de la raie, ou du moins une valeur bien plus approchée que le résultat brut.

Strontium (bande α) et raie bleue (flamme vive) : 0,25 et 0,29.
Même expérience, flamme peu chargée : 0,31 et 0,31.
Strontium (bande α) et calcium (bande β) : 0,29 et 0,20.
Strontium (bande α) et calcium (bande α) : 0,33 et 0,21.
Calcium (bande α, bande β et raie violette) : 0,26, 0,24 et 0,22.

Si l'on répète ces expériences avec des flammes chargées de particules métalliques solides, le rapport est le plus souvent inverse, à cause sans doute de la volatilisation (ou de la fusion) du métal. Par exemple, avec le chlorure de platine, on a eu les nombres suivants :

	Rouge moyen.	Bleu moyen.
Flamme chaude..........	1,0	1,0
Flamme refroidie.........	3,2	1,2

Composition du mélange combustible. — Lorsque, sans changer le débit de l'air ni l'état du pulvérisateur, on fait varier le débit du gaz d'éclairage, l'éclat de la flamme subit des variations considérables, que nous allons étudier.

Pour mesurer facilement le débit du gaz, j'ai employé le dispositif suivant. Le régulateur est supprimé; le gaz arrive donc par un gros tube, au milieu duquel est placé un diaphragme percé d'un trou; la différence de pression de part et d'autre du diaphragme est mesurée par un manomètre à eau, et le débit du gaz est proportionnel à la racine carrée de cette différence.

Voici une expérience faite avec un mélange de sel de lithine et de soude :

Nature de la flamme.	Quantité de gaz.	Raie du sodium.	Raie du lithium.
Réductrice.	1	1	1
»	0,97	1,16	0,92
»	0,95	1,23	0,95
»	0,91	1,47	1,00
Neutre...........	0,87	1,51	0,96
Oxydante	0,84	1,15	0,72
»	0,77	0,41	0,06

Ce Tableau montre la marche du phénomène. L'éclat de la raie du sodium augmente jusqu'à ce que la flamme présente sa température maximum, sa vitesse d'inflammation maximum, et cesse d'être réductrice sans être encore oxydante (pour un fil de cuivre); l'éclat diminue ensuite graduellement. Avec le lithium, l'éclat est d'abord peu variable, passe par son maximum un peu avant le sodium, c'est-à-dire pour des flammes encore réductrices, et diminue très-vite dès que la flamme devient oxydante.

Des expériences analogues ont été faites avec divers métaux en opérant comme on vient de le voir, mais avec le régulateur et sans mesurer le débit du gaz, que l'on faisait simplement varier dans le même sens.

Voici le Tableau des expériences :

	Sodium (raie).	Lithium (raie rouge).
Flamme bien réductrice.......	1,00	1,00
» moins réductrice......	1,35	1,19
» neutre...............	1,42	0,75
» un peu oxydante......	1,34	0,69
» plus oxydante........	0,41	0,21

		Calcium.	
	Sodium (raie).	bande α.	bande β.
Flamme bien réductrice.....	1,00	1,00	1,00
» moins réductrice....	1,21	1,26	1,23
» neutre............	1,14	0,43	0,48
» oxydante.	0,86	0,23	0,23

	Calcium (bande β).	Strontium (bande α).
Flamme bien réductrice	1,00	1,00
» moins réductrice......	1,69	1,34
» neutre...............	0,68	0,54
» très oxydante........	0,011	0,018

	Calcium (bande ε)	Lithium (raie rouge).
Flamme bien réductrice.....	1,00	1,00
» moins réductrice....	1,57	1,03
» un peu oxydante....	0,26	0,18
» très oxydante......	0,008	0,026

	Potassium (raie rouge).	Strontium (bande ζ).
Flamme bien réductrice....	1,00	1,00
» presque neutre.....	0,99	1,10
» un peu oxydante....	0,78	0,42
» plus oxydante......	0,56	0,07

Dans ces expériences, comme dans celles qui précèdent et qui suivent, on a employé, pour le calcium, le strontium et le baryum, l'azotate ou l'acétate, afin d'éviter les raies du chlorure et des composés analogues.

Certains spectres présentent un phénomène semblable à celui que nous venons d'étudier et se comportent comme s'ils étaient dus à plusieurs substances différentes. Je citerai d'abord celui du baryum. Ce spectre se compose, comme on sait, d'une raie verte et d'un système de bandes. On constate facilement que l'éclat de ces bandes ne varie pas proportionnellement quand la composition de la flamme varie. Exemple :

	Raie verte.			
	Brut.	Corrigé.	Bande δ.	Bande $\varkappa$.
Flamme bien réductrice...	1,00	1,00	1,00	1,00
» presque neutre...	2,11	2,11	2,13	2,17
» oxydante........	1,68	1,32	2,67	1,19
» plus oxydante....	0,26	0,08	0,69	0,19

Il y a donc dans ce spectre des éléments de diverses natures. J'ai reconnu que λ, ζ et γ se comportent comme δ, tandis que ι varie avec $\varkappa$.

J'ai pensé qu'en exagérant beaucoup l'excès d'air le

phénomène deviendrait plus apparent. Pour cela, j'ai employé la lampe à vingt becs (*Pl. I, fig.* 15). La lampe allumée, on diminue le débit du gaz jusqu'à ce que la flamme s'éteigne d'elle-même; alors, en plaçant sur la lampe une sorte de gouttière en toile de fil de fer, on peut encore faire brûler le mélange, chargé d'un énorme excès d'air. On projette sur la fente du spectroscope l'image de la flamme, en réglant l'appareil de manière à avoir beaucoup de lumière. On voit alors que le spectre a entièrement changé d'aspect; la raie verte a tout à fait disparu, ainsi que la bande $\varkappa$ et les bandes confuses qui l'entourent. Le spectre se compose uniquement d'un système de bandes, coupées nettement à droite, dégradées vers la gauche (¹), qui s'étendent du rouge extrême au violet.

Ainsi, le spectre du baryum est formé par la superposition de trois spectres indépendants, composés des éléments suivants :

Premier spectre. — La raie verte.

Deuxième spectre. — Le système de bandes dont nous venons de parler.

Troisième spectre. — D'autres bandes qui, contrairement aux premières, sont à peu près symétriques par rapport à leur milieu. Les principales sont la bande $\varkappa$, et une bande qui se projette sur la bande ι (²), avec des bandes peu distinctes formant une sorte de spectre continu qui occupe le bleu et qui, dans les conditions ordinaires, ne permet pas de bien voir dans cette couleur les bandes dégradées appartenant au deuxième spectre.

(¹) Suivant la convention ordinaire, le violet est à droite de l'observateur.

(²) La bande ι est une bande dégradée, appartenant au deuxième spectre persistant avec la flamme oxydante ; mais elle est couverte par une bande du troisième spectre, qui en occupe à peu près le milieu, si bien que l'ensemble suit plutôt les variations du troisième spectre que celles du deuxième.

Nous venons de voir que, avec des flammes oxydantes, le deuxième spectre résiste plus que les deux autres; de même il s'affaiblit beaucoup moins vite quand la flamme se refroidit, comme on l'a vu précédemment [1].

Le calcium présente un phénomène du même genre, mais bien moins apparent :

	ε.	α.	δ.	β.	Raie violette.
Flamme bien réductrice.	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
» neutre........	1,73	1,68	1,82	1,72	1,95
» oxydante......	0,91	0,81	0,94	0,86	0,71
» très oxydante..	0,059	0,047	0,062	0,051	»

En opérant comme pour le baryum, avec la lampe à vingt becs, on peut continuer les mesures photométriques avec des flammes plus oxydantes, et l'on trouve, avec les mêmes unités,

$$\alpha = 0,054 \quad \text{et} \quad \delta = 0,084.$$

Ainsi, comme le baryum, le calcium offre deux spectres de bandes; on remarque même que les bandes ε et δ, qui jouent le rôle des bandes du deuxième spectre du baryum, sont dégradées comme celles-ci, mais vers la gauche, tandis que les bandes α et β sont comparables à la bande $\varkappa$ du baryum. Ici le phénomène n'est plus sensible qu'aux mesures

---

[1] M. Lecoq de Boisbaudran fait observer que, en opérant par la méthode usuelle, « lorsque le spectre s'affaiblit par déperdition graduelle de la baryte, on remarque la disparition presque complète, ou, pour le moins, la très-forte diminution d'éclat des bandes rouges et jaunes, alors même que les bandes vertes et bleues conservent assez de vigueur ». Je pense que ce phénomène est dû à ce que, l'essai demeurant dans la flamme, le fil de platine s'échauffe à mesure que le sel se volatilise, et, par suite, la flamme se réchauffe peu à peu, ce qui accroît l'éclat du troisième spectre plus que celui du deuxième et doit produire, du moins pour les principales bandes, un phénomène analogue à celui qui est décrit dans le passage cité (*Spectres lumineux*, p. 60).

photométriques, et les bandes α et β l'emportent toujours de beaucoup en éclat [1].

Je n'ai pas retrouvé ces différences avec les bandes du strontium. Voici la comparaison de la raie bleue et de la bande α :

	Raie bleue.	Bande α.
Flamme réductrice......	1,00	1,00
» neutre.........	1,25	1,31
» oxydante.......	0,75	0,61
» plus oxydante...	0,30	0,13

Les expériences faites avec le sodium présentent un intérêt particulier, parce qu'on possède ici les éléments nécessaires à une discussion plus complète. Voici une série faite sur la raie et sur le spectre continu pour les longueurs d'onde $\lambda' = 615$ et $\lambda'' = 570$:

	Raie D.	λ'.	λ''.	R'.	R''.	q.
Flamme réductrice....	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
» un peu oxydante.	1,18	0,87	0,97	1,44	1,60	0,61
» plus oxydante..	0,48	0,34	0,31	0,74	0,68	0,46
» très oxydante...	0,091	0,043	0,032	0,25	0,19	0,17

Nous pouvons ici refaire le calcul de la page 81 et déterminer de même R', c'est-à-dire le rapport suivant lequel varierait l'éclat d'un corps noir pour la longueur d'onde λ' si ce corps avait constamment la température de la flamme, de même R'' pour λ'', et enfin q ou la quantité de vapeur de sodium libre. On remarquera qu'ici ces deux éléments concourent à diminuer l'éclat de la flamme, quand elle prend un grand excès d'air, mais que néanmoins il reste toujours une quantité considérable de sodium libre. On voit aussi que, comme on pouvait s'y attendre, on a

[1] Le spectre de l'oxyde de cuivre présente des différences analogues assez peu marquées; je me propose d'étudier à ce point de vue les nombreux spectres des composés du cuivre.

R″ plus grand ou plus petit que R′, suivant qu'ils sont l'un et l'autre plus grands ou plus petits que l'unité.

La portion la plus réfrangible du fond du sodium décroît moins vite que celle qui vient de nous occuper quand la flamme devient oxydante :

	Raie D.	$\lambda'' = 570$.	$\lambda''' = 485$.
Flamme réductrice....	1,00	1,00	1,00
» oxydante......	0,39	0,27	0,59
» très oxydante..	0,047	0,019	0,067

Nous sommes ramenés à conclure, comme au Chapitre précédent, que cette portion du fond doit être attribuée à une autre substance qu'à la vapeur de sodium libre.

En résumé, il reste encore dans nos flammes du métal libre avec un grand excès d'air, et de même certains spectres, dus probablement à des composés oxydés, existent avec un excès de gaz. Au reste, depuis la découverte de la dissociation, les chimistes sont devenus familiers avec cet ordre de phénomènes.

Si l'on range ces spectres dans l'ordre décroissant de leur résistance à un excès d'air, on forme le Tableau suivant :

Oxyde de cuivre.....	Bandes vertes.
Sodium............	Partie la plus réfrangible du fond.
Sodium et potassium.	Raies.
Baryum............	Bandes dégradées (deuxième spectre).
Lithium............	Raie rouge.
Calcium............	Bandes dégradées (ε et δ).
Calcium et strontium..	Bandes principales.
Calcium et strontium..	Raies du bleu et du violet.
Baryum............	Raie verte et bandes du troisième spectre.

De la quantité de sel introduite dans la flamme. — On admettra sans peine que des solutions extrêmement étendues doivent être pulvérisées et entraînées par le mé-

lange gazeux en même quantité que l'eau pure, mais il est nécessaire de s'assurer qu'il en est de même avec les solutions que nous employons. Pour cela, j'ai fait l'expérience suivante.

A une solution d'azotate de strontiane on ajoute un cristal d'azotate de chaux, et l'on pulvérise alternativement la solution primitive et la solution chargée d'azotate de chaux, en mesurant l'éclat d'une bande du strontium :

Solution primitive, éclat...........	0,113
Solution chargée de chaux, éclat. ..	0,112

On en conclut que la quantité de strontium entraînée dans la flamme est la même pour ces deux solutions et que l'addition du sel de chaux n'a rien changé à la pulvérisation. L'expérience réussit de même avec d'autres sels, et l'on peut, tant que la richesse de la solution n'excède pas $\frac{1}{50}$, admettre que la solution se comporte comme l'eau pure. Il est nécessaire souvent d'employer des solutions très-chargées pour constater une différence; ainsi deux solutions d'azotate de strontiane ont été préparées, ayant toutes deux la même richesse, mais l'une contenant la moitié de son volume de glycérine, et elles ont été employées alternativement. Voici les résultats :

	Bande α.	Bande β.
Solution aqueuse..	1,00	1,00
Solution glycérique........	0,77	0,76

La différence n'est pas grande, eu égard à la viscosité de la solution glycérique, qui mettait quatre fois plus de temps que la première à s'écouler par un même orifice [1].

---

[1] Ces expériences, comme celles du paragraphe suivant, ont été faites avec un pulvérisateur dont le tube intérieur avait un orifice de $0^m,0008$ environ. Avec un tube large, la pulvérisation est pour ainsi dire indépendante du volume de la solution qui passe par le pulvérisateur, ce qui fait comprendre le résultat précédent; il n'en serait plus de même avec un tube très-fin.

Ainsi, avec des solutions étendues, la quantité de sel entraînée dans la flamme est proportionnelle à la richesse de la solution, et il en serait de même de la quantité de vapeur colorée que renferme la flamme si les réactions chimiques demeuraient semblables à elles-mêmes. S'il en était ainsi, on pourrait calculer l'accroissement d'éclat de la flamme quand la richesse de la solution est accrue dans un rapport connu. Ainsi, quand cette richesse est doublée, l'éclat de la flamme serait multiplié par un nombre qui n'est autre que le rapport k qui nous a déjà occupés.

On constate au contraire que le rapport n suivant lequel s'accroît l'éclat de la flamme quand la richesse de la solution est doublée est toujours plus petit que k. En voici plusieurs exemples :

	Baryum.		
	Raie verte.	Bande δ.	Bande $\varkappa$.
n	1,64	1,63	1,67

	Calcium.	
	Bande α.	Bande β.
Chlorure de calcium	1,63	1,62
Iodure »	1,68	1,65
Azotate »	1,46	1,46
» »	1,59	1,59
» »	1,75	1,70

	Strontium.	
	Bande α.	Bande β.
Azotate de strontiane	1,87	1,85
»	1,54	1,58
»	1,56	1,55

Pour toutes ces bandes, on devrait avoir $n = k = 2$. Il y a donc un déficit considérable sur l'éclat de la flamme.

Voici quelques mesures faites sur les raies du lithium et du sodium, avec la valeur de k mesurée directement :

	n.	k.
Lithium................	1,34	1,42
»	1,35	1,46
»	1,36	1,50
Sodium..................	1,34	1,43

Ici les différences sont moindres, mais le fait subsiste. Les dosages étaient faits avec soin, et l'on ne négligeait pas, en passant d'une solution à l'autre, de nettoyer le ballon et le pulvérisateur avec la solution même qui allait être employée. Je ne pense donc pas que ce résultat soit dû à des erreurs d'expérience. Il faut en conclure que, contrairement à notre hypothèse, la quantité de vapeur colorée ne croît pas aussi vite que la quantité de sel entraînée par le mélange combustible.

Si l'on fait usage d'une solution contenant des sels de plusieurs métaux, étendue de quantités d'eau variables, on trouve, comme on pouvait s'y attendre d'après ce qui précède, que l'éclat des bandes ou des raies ne varie pas dans le même rapport :

	Strontium (bande α).	Calcium (bande β).
Solution des deux azotates..........	1,00	1,00
Même solution, étendue...........	0,26	0,34
Même solution, très étendue........	0,082	0,13

	Sodium (raie D).	Lithium (raie rouge).
Solution contenant beaucoup de lithine et peu de soude (chlorures).......	1,00	1,00
Même solution, étendue.............	0,54	0,76
Même solution, plus étendue..........	0,30	0,53
Solution contenant beaucoup de soude et peu de lithine (chlorures)......	1,00	1,00
Même solution, étendue............	0,47	0,34
Même solution, très étendue.........	0,12	0,083

Avec ces deux derniers métaux, la raie la plus faible s'affaiblit le plus vite. Il en serait ainsi en général si la flamme contenait toujours des quantités proportionnelles de vapeur de sodium et de lithium libres, et l'expérience montre que, si cette proportionnalité n'existe pas, les différences ne sont pas assez grandes pour modifier profondément le phénomène.

Nous avons vu précédemment que l'éclat du fond, près de la raie D, décroît, lorsque la flamme devient moins chargée, à peu près comme le carré de l'éclat de cette raie; c'est là un phénomène purement physique, dû à l'absorption des rayons de la raie. L'éclat du fond, dans la partie la plus réfrangible, décroît moins vite que l'éclat du fond près de la raie :

	Raie.	$\lambda = 570$.	$\lambda = 480$.
Solution de NaCl........	1,00	1,00	1,00
Même solution, étendue..	0,38	0,14	0,30

Nous avons déjà signalé des différences analogues entre les deux portions de ce spectre continu.

De la nature du sel. — D'après ce qu'on vient de voir, on introduira dans la flamme des quantités égales d'un métal en pulvérisant des solutions étendues de divers sels qui contiennent la même quantité de métal pour un même volume. Les expériences étaient faites de la même manière que celles dont on vient de parler. On traitait par des acides purs, en très petit excès, deux poids égaux de carbonate, ou, pour le sodium, deux volumes égaux d'une solution de carbonate, et l'on étendait à un volume connu. La richesse des solutions était au plus de $\frac{1}{100}$; on comparait ainsi chaque sel successivement à l'azotate.

Voici le Tableau des expériences :

	MÉTAL.			
	Sodium (raie D).	Lithium (raie rouge.)	Calcium (bande α).	Strontium (bande α).
Azotate..........	1,000	1,000	1,000	1,000
Acétate..........	"	"	1,77	1,34
Sulfate..........	1,001	1,003	"	"
Chlorure..........	1,010	0,992	1,52	1,21
Bromure..........	0,991	1,008	1,65	1,30
Iodure..........	0,990	1,009	1,47	1,28
Phosphate.... .	1,013	0,996	très-faible.	très-faible.
Carbonate.......	0,998	"	"	"
Tartrate.........	1,014	0,992	"	"

Avec le sodium et le lithium, tous les sels donnent le même éclat au spectre. Au contraire, les sels de strontium et surtout ceux de calcium présentent des différences considérables. D'abord les phosphates acides ne donnent qu'un spectre très faible, qui disparaît complètement si la solution contient un excès notable d'acide phosphorique (¹); si elle contient en même temps des sels de soude ou de lithine, les spectres de ces métaux persistent sans affaiblissement sensible. De plus, les azotates donnent un spectre beaucoup moins brillant que les autres sels (²); la différence existe pour la raie bleue et la raie violette aussi bien que pour les bandes. On ne peut pas l'attribuer à une inégalité dans la pulvérisation, comme le montre l'expérience suivante.

(¹) Ces phosphates se comportent de la même façon avec l'étincelle d'induction et donnent un spectre continu assez vif et des raies faibles; l'étincelle est blanche.

(²) Chaque sel isolément était comparé à l'azotate, dans des conditions expérimentales qui pouvaient n'être pas les mêmes dans les expériences successives, faites parfois à des jours différents; ainsi il ne faudrait pas croire que l'acétate et l'iodure de calcium, par exemple, comparés avec une même flamme, donnent des intensités différentes; cette question n'a pas été examinée.

Dans l'acide azotique pur, en quantité juste suffisante, on dissout $0^{gr},50$ de carbonate de soude et le même poids de carbonate de chaux; on répète l'opération avec de l'acide chlorhydrique pur, on étend à 125 centimètres cubes, et l'on pulvérise les deux solutions en croisant les expériences :

	Azotate	Chlorure
Calcium, bande α....	1,00	1,52
» bande β....	1,00	1,47
Sodium, raie D......	1,00	0,994

Cependant, en augmentant la proportion d'acide azotique libre jusqu'à 10 pour 100 du volume total, on constate que la solution acidulée donne une perte d'éclat avec tous les métaux, quoique la différence soit toujours plus marquée avec le calcium. Ici il est possible que le fonctionnement du pulvérisateur soit modifié par l'acide azotique, et le phénomène m'a paru trop complexe pour en poursuivre l'étude avec les moyens dont je disposais.

RÉSUMÉ.

En résumé, après la description de la méthode photométrique, du mode de production des flammes colorées et un examen sommaire de la forme de ces flammes, nous avons étudié leur transparence, d'abord pour les rayons qu'elles n'émettent qu'en faible proportion, puis pour leurs propres radiations.

Dans le premier cas, nous avons trouvé une transparence complète; dans le second cas, nous nous sommes bornés d'abord à l'étude du cas particulier où une flamme rayonne à travers une autre flamme identique, et nous avons mesuré ainsi le rapport k suivant lequel s'accroît l'éclat de la portion du spectre que l'on considère, quand on double l'épaisseur de la couche homogène de vapeur incandescente. Nous avons trouvé k sensiblement égal à 2

pour les spectres continus et les bandes. Pour les raies étroites, k est une fonction de l'éclat de la raie donnée par une des flammes, fonction qui se retrouve avec les mêmes caractères pour les diverses raies étroites et qui a été déterminée pour quelques-unes de ces raies.

Nous nous sommes ensuite occupés de la densité de la vapeur métallique. Comme, à épaisseur constante, le premier effet de l'accroissement de densité est d'accroître le nombre des atomes de vapeur qui rayonnent, nous avons calculé l'effet de cet accroissement, en supposant que le rayonnement de chaque atome est indépendant de la densité. Il s'est trouvé que ce calcul a représenté les mesures avec une approximation suffisante, et nous en avons conclu que, pour les vapeurs très-diluées dont il s'agissait, notre hypothèse était conforme à la réalité. Il en est résulté que le rayonnement d'une couche de vapeur ne dépend, à une même température, que du produit de l'épaisseur de la couche par la densité moyenne de la vapeur; nous avons calculé cette fonction au moyen des expériences précédentes.

Nous avons appliqué ces résultats à l'examen de la transparence d'une flamme quelconque pour le rayonnement d'une flamme de même température; puis nous avons établi quelques propriétés que présente, au voisinage de son maximum, la fonction qui lie le rayonnement de la vapeur à la longueur d'onde, et nous avons trouvé que l'élargissement des raies est une conséquence nécessaire de cette discussion.

Enfin, nous avons fait une revue générale des autres causes dont dépend l'éclat des flammes colorées, et qui sont la température et la composition de la flamme, la quantité de sel métallique qu'entraîne le mélange gazeux et la qualité de ce sel.

NOTE.

SPECTRE DU CONE INTÉRIEUR, DANS LES FLAMMES CHARGÉES DE VAPEURS MÉTALLIQUES.

Si l'on projette au moyen d'une lentille l'image de la flamme sur la fente du collimateur, de telle sorte que le sommet du noyau intérieur arrive au milieu de la fente, on voit dans le champ du spectroscope deux spectres superposés dont la limite est nettement tranchée; le spectre inférieur est donné par le noyau, le spectre supérieur par la flamme proprement dite, et les raies qui lui sont propres empiètent sur le spectre inférieur, en raison de la forme même de la flamme. Si elle ne tient en suspension aucun sel métallique, le spectre du noyau montre seulement les bandes bien connues des flammes hydrocarbonées; mais, si l'on charge le mélange de poussière saline, le spectre du noyau montre des raies particulières que le reste de la flamme ne donne pas; il renforce quelques-unes de celles que donne la flamme; d'autres enfin ne sont pas sensiblement renforcées. Par exemple, avec un sel de lithine, voici ce qu'on observe : la raie rouge 671 présente le même éclat dans les deux spectres; la raie 610 est faible dans le spectre de la flamme et se renforce vivement dans le spectre du noyau; enfin la raie 460 n'est visible que dans le spectre du noyau, où elle est assez vive.

De même, avec un sel de magnésie, les trois raies du groupe *b* sont visibles dans le spectre du noyau. La moins réfrangible est très-brillante, beaucoup plus que la bande verte du carbone; la seconde est encore brillante, la plus réfrangible est très-faible. Comme ce groupe est très-voisin de la bande verte du carbone, on constate facilement que les raies du magnésium se terminent exactement à la même hauteur que cette bande, ce qui montre qu'elles sont émises par la mince couche bleue qui donne le spectre du carbone.

Le spectre de la flamme montre une trace du groupe *b* et la bande 500,6 de la magnésie faible.

Avec ces deux métaux, on peut dire que le spectre du noyau se rapproche de celui que donne une étincelle électrique faible éclatant sur une solution du même sel. Tel est encore le caractère du phénomène avec les autres métaux. Pour avoir une plus grande intensité lumineuse, j'ai employé une lampe spéciale. Le tube où arrive le mélange (*Pl. I, fig.* 15) se termine par un gros tube horizontal, fermé à ses extrémités par des bouchons, et dont la génératrice supérieure est percée de vingt trous, de 0,003 de diamètre et distants de $0^{m},002$. On produit ainsi vingt petites flammes, dont chacune a son cône intérieur. La flamme est placée dans l'axe du collimateur, et l'on projette l'image des cônes sur la fente. On a ainsi un grand éclat, et l'on peut examiner séparément les raies données par les cônes et par la flamme, quoique la séparation des deux spectres ne soit plus une ligne nette.

Voici les résultats obtenus avec divers métaux :

Sodium. — Le spectre du noyau donne 569, 498 et 515, les deux premières assez vives. Le spectre de la flamme en montre des traces sensibles.

Strontium. — Le spectre du noyau montre trois raies bleues faibles, 496, 487 et 481, invisibles dans le spectre de la flamme.

Calcium. — Le spectre du noyau montre des raies faibles dans le bleu violet : 445,7, 443,5, 442,5, et le groupe 431,5 428,2. Aucune trace dans le spectre de la flamme.

Fer. — Le noyau donne le spectre du fer, assez brillant et bien développé; j'y ai compté plus de vingt raies, qu'il est inutile d'énumérer. Le spectre de la flamme donne des bandes et des traces des raies les plus brillantes.

Manganèse. — Le spectre du noyau montre le groupe 482,4, 478,4 et 475,5, assez marqué; invisible dans le spectre de la flamme.

Cobalt. — Le spectre du noyau montre une quinzaine de raies du cobalt; le spectre de la flamme n'en montre aucune trace.

Bismuth. — Le spectre du noyau montre 555,2 et 472,4 fortes. Le spectre de la flamme montre ces mêmes raies faibles.

Étain. — Le spectre du noyau montre 452,6 vive; aucune trace dans le spectre de la flamme.

Zinc. — Le spectre du noyau donne 481,2, 472,1 et 468,1 assez brillantes; traces à peine visibles dans le spectre supérieur.

Cadmium. — Le noyau donne la raie 479,9 assez marquée; traces sensibles dans le spectre de la flamme.

Plomb. — Le noyau donne la raie 405,6 très-brillante; traces dans le spectre de la flamme.

Argent. — Le noyau donne les raies 546,4 et 520,8 assez fortes; invisibles dans le spectre de la flamme.

Platine. — Avec le chlorure, le noyau donne un très-beau spectre de bandes. Dans ce spectre, dont j'ai donné ailleurs une description sommaire (1), on compte une centaine de raies ou de petites bandes, avec une dispersion de trois prismes. On peut l'attribuer au protochlorure de platine, qui se reforme à une température élevée, d'après MM. Troost et Hautefeuille (2). La flamme proprement dite montre des traces sensibles de la plupart de ces bandes, mais avec des intensités relatives fort différentes.

Osmium. — Avec l'acide osmique, le noyau donne la raie 442 assez faible; le spectre de la flamme n'en montre pas de traces.

L'aluminium, le nickel, le mercure, l'or, le palladium et l'iridium ont été essayés sans résultat.

Tout ce qui précède s'applique à des flammes sans excès de gaz ni d'air. Si la qualité du mélange varie, les raies métalliques du noyau diminuent d'éclat; mais en même temps la couche qui les émet cesse d'être mince et brillante et devient diffuse avec un grand excès de gaz, et, pour certains métaux, cette couche prend la couleur de la flamme, sur laquelle elle se dessine en clair : je citerai le calcium, le strontium et les métaux fixes (nickel, etc.), qui donnent une flamme blanche remplie de particules solides.

J'ai fait quelques mesures d'intensité avec un mélange

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences;* 1877.

(2) *Ibid.*, t. LXXXIV.

de chlorure de baryum et d'un peu de sodium. On opère avec une flamme ordinaire, en projetant son image sur la fente. On mesure d'abord l'éclat de la flamme au-dessus du noyau; puis, haussant la lampe, on projette l'image du noyau sur la fente, et l'on mesure l'éclat des bandes et des raies. Voici l'expérience :

	Sodium (raie D).	Baryum (raie verte). Brut.	Corrigé.	γ.	δ.	$\varkappa$.
Dans la flamme elle-même.	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Dans le noyau intérieur..	1,32	3,75	4,30	2,65	2,29	1,49

On remarquera que la bande $\varkappa$, que nous avions toujours vue varier avec la raie verte, s'en sépare ici de la manière la plus nette.

Avec le baryum d'ailleurs, le rayonnement du noyau n'est pas limité à la surface bleue, mais il est dû plutôt à une couche mal définie, d'une épaisseur de $0^m,001$ à $0^m,002$, qui est au-dessus de cette surface.

Il résulte de toutes ces observations que la surface du noyau intérieur possède une température bien plus élevée que la flamme elle-même. Ce résultat est, en quelque sorte, d'accord avec la théorie [1]; mais, quant au mécanisme du phénomène, il m'a paru présenter de sérieuses difficultés, et cette question exige de nouvelles recherches.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA VALEUR THÉRAPEUTIQUE DES INJECTIONS INTRA-VEINEUSES DE LAIT;

Par MM. J. BÉCHAMP et E. BALTUS.

En 1850, le Dr Hodder (de Toronto, Canada) injecta trois fois du lait dans les veines de malades atteints de

(1) *Voir* le Mémoire *Sur la température des flammes et la dissociation* de M. Vicaire (*Annales de Chimie et de Physique*, 1870).

choléra asiatique et moribonds; il eut deux guérisons. Une fois il avait injecté 14 onces (396 grammes) à la première expérience et avait obtenu sur-le-champ une grande amélioration.

En 1877, le Dr How (de New-York) injecta 200 grammes de lait de chèvre dans la veine céphalique d'un tuberculeux qui semblait mourir d'inanition, ne pouvant rien garder ni par l'estomac, ni par le rectum; à peine 60 grammes eurent-ils pénétré dans la circulation que le malade se plaignit de vertiges et de mal de tête avec nystagmus et abolition de la vision; les mêmes phénomènes se reproduisirent après l'introduction de la même quantité. Cependant, après l'opération, le pouls était plus fort, le malade se sentait mieux; il mourut cependant quatre jours après.

De son côté, le Dr Gaillard Thomas (de New-York) résolut d'employer cette méthode chez une femme ovariotomisée et réduite au dernier degré de faiblesse par une série d'hémorrhagies consécutives. Le quatrième jour après l'enlèvement de la tumeur, on pratiqua la transfusion de 4 onces et demie (127gr,5) de lait chaud et fraîchement extrait du pis de la vache. L'injection fut faite dans la veine basilique au moyen du transfuseur de Collin. Dès que la troisième once eut pénétré, le pouls devint petit et rapide; on injecta cependant le reste. La malade dit qu'il lui semblait que sa tête allait éclater. Puis elle se trouva mieux; la nuit fut bonne. Le lendemain, elle éprouvait un mieux définitif. Son état alla dès lors en s'améliorant, et, six jours après l'opération, elle put se lever. La guérison se maintint (²).

Ces faits cliniques engagèrent M. Brown-Sequard à re-

(¹) *Revue médicale de Hayem*, t. XII, p. 688. La revue donne 450 grammes comme équivalant à 14 onces; nous avons ramené ce chiffre à 396 grammes, l'once anglaise et américaine valant 28gr,35.

(²) Observation relatée en entier dans la *Revue médicale de Hayem*, t. VIII, p. 760. — *Gaillard Thomas american journal*, p. 61; janvier 1876.

prendre les études déjà anciennes qu'il avait entreprises pour rechercher le degré d'innocuité des injections de lait dans les vaisseaux d'un animal vivant. Déjà, en 1856, M. Brown-Sequard avait démontré qu'on peut faire revenir à la vie des chiens épuisés par une abondante hémorrhagie, en leur injectant du sang défibriné d'animaux d'espèces très-éloignées, du sang de pigeon, de poulet, de grenouille, de tortue. Ce savant en conclut que la constitution morphologique des éléments figurés du sang joue un rôle bien secondaire dans les phénomènes de transfusion. « Aussi, dans beaucoup de cas, dit-il, le lait peut remplacer le sang et donner des résultats aussi satisfaisants [1]. »

Comme preuve à l'appui, M. Brown-Sequard présentait l'année dernière, à la Société de Biologie, un chien chez lequel il avait remplacé, deux mois auparavant, 95 grammes de sang par 92 grammes de lait; le liquide avait été injecté froid avec une très-grande lenteur; l'animal n'avait présenté aucun trouble fonctionnel.

Dans une séance ultérieure, M. Laborde se déclare peu satisfait de cette expérience, 95 grammes de sang ne représentant pas une quantité telle qu'un chien ne puisse surmonter, même aisément, une semblable soustraction. D'ailleurs, les résultats obtenus en décembre dernier et en Angleterre par M. Wurtsberg sont complétement négatifs; tous les animaux en expérience ont succombé.

M. Laborde considère la question comme très-complexe. Quels sont les effets immédiats et éloignés de l'injection du lait? A quelle dose peut-il être administré sans inconvénients? Dans quelles conditions l'injection est-elle possible? Que deviennent les éléments du lait introduit de la sorte dans la circulation? Autant de problèmes à résoudre.

---

[1] Société de Biologie, séance du 12 octobre 1878. Analyse dans la *Gazette médicale*, p. 535; 1878.

De leur solution dépend la thérapeutique de l'injection lactée.

Or, voici les conclusions adoptées par M. Laborde et demeurées jusqu'à présent sans réponse :

a. On peut tenir comme démontré le théorème suivant : *On ne peut introduire dans le sang que de très-faibles quantités de lait à la fois, sous peine d'accidents mortels presque immédiats.* Toutes les fois qu'on a dépassé la dose de 80 à 90 et 100 centimètres cubes l'animal (un chien de moyenne taille) périssait le plus souvent dans les douze ou les vingt-quatre heures, plus rarement du quatrième au cinquième jour. En réduisant la quantité et en n'injectant pas au delà de 25 à 30 grammes *à la fois*, sauf à recommencer plusieurs fois l'injection, on ne voit pas survenir d'emblée des *accidents immédiats.*

b. Lorsque les gros globules laiteux commencent à apparaître dans le sang à la suite d'*une injection abondante de* 80 *à* 100 centimètres cubes, on voit en général se produire les phénomènes suivants : respiration difficile, anxieuse, dyspnéique, agitation et enfin accidents de nature asphyxique. Il est des cas dans lesquels ces phénomènes n'accompagnent pas immédiatement l'injection, mais se produisent consécutivement plusieurs heures après; l'animal se couche, paraissant plus ou moins fatigué, et *on le trouve mort le lendemain.*

c. Lorsqu'on examine le sang de la circulation générale, au bout d'une heure environ, on s'aperçoit que les globules commencent à disparaître. On en trouve encore le lendemain, mais en petit nombre; ils se sont condensés dans des organes importants. En effet, les animaux qui succombent présentent *constamment* des altérations des poumons, de la muqueuse gastro-intestinale, ainsi que des centres nerveux. La surface des poumons est semée d'ecchymoses visibles à l'œil nu. A la coupe, on aperçoit au microscope une certaine quantité de globules de lait de

toutes dimensions. Il y a là une véritable leucocythose dont les éléments, bourrés de globules laiteux, ont déterminé d'innombrables embolies. L'estomac et l'intestin présentent des hémorrhagies en nappe, produites par la déchirure des vaisseaux capillaires. Les capillaires des centres nerveux présentent des globules de graisse en plus ou moins grande quantité.

La question, d'après M. Laborde, est donc loin d'être résolue. Jusqu'à nouvel ordre, l'abstention semble impérieusement commandée.

Reste la question d'injection laiteuse dans les cas pathologiques, notamment dans les cas d'hémorrhagies provoquées. M. Laborde n'a sur ce point que deux expériences :

1° Un chien très-vigoureux, auquel on a soustrait rapidement par une saignée artérielle 700 grammes de sang et qui, à la fin de la saignée, était dans un état syncopal qui menaçait de devenir mortel, n'a été que très-momentanément ranimé par une injection *intra-artérielle* de 80 centimètres cubes de lait de vache, et à la condition de faire intervenir rapidement la respiration artificielle, active et continue. L'animal, nonobstant, n'a pas tardé à succomber, vingt à vingt-cinq minutes après l'expérience, avec des phénomènes respiratoires de nature asphyxique.

2° Un autre chien, auquel on a soustrait également par saignée artérielle 300 grammes et chez lequel a été faite immédiatement après, en deux temps, une injection intraveineuse de 70 centimètres cubes de lait de vache de provenance connue et chauffé à 40 degrés, a survécu sans présenter d'accidents appréciables.

En présence de ces résultats contradictoires, M. Laborde attend, pour conclure, que d'autres expériences aient été faites [1].

---

[1] Société de Biologie, séance du 1er février 1879. Analyse dans la *Gazette médicale,* p. 100, n° 8; 1879.

Ces expériences sont nécessaires en effet pour décider de la valeur thérapeutique des injections lactées, la transfusion d'une manière générale n'étant pratiquée que pour obvier à des hémorrhagies considérables, nécessitant une intervention immédiate.

C'est pour tâcher d'élucider ce point demeuré obscur que nous publions une série d'expériences qui font d'ailleurs partie intégrante du travail que nous avons entrepris depuis plusieurs années pour connaître les modifications que subissent, de la part de l'organisme animal, les diverses substances albuminoïdes injectées dans les vaisseaux (1).

Nous avons refait les expériences de MM. Brown-Sequard et Laborde, et nous en avons institué de nouvelles.

Dans une première série, nous rangerons les injections de lait pratiquées sur des chiens de races diverses, sans soustraction préalable de sang. Il s'agit de savoir si, dans ces conditions, l'introduction d'une masse de lait incapable de porter hors des limites normales la tension intravasculaire est accompagnée ou non de troubles fonctionnels et suivie ou non de l'élimination de la substance injectée, notamment de l'apparition d'albumine dans les urines.

Dans une deuxième série, nous injectons dans les vaisseaux de la caséine chimiquement pure, à l'état de combinaison sodique, les médecins anglais et américains redoutant surtout cette matière et se préoccupant peu des globules.

Dans une troisième série, nous nous proposons de déterminer la quantité de sang qu'il convient d'enlever à un chien pour l'amener aux conditions pathologiques dans lesquelles la transfusion est nettement indiquée.

Enfin, dans une dernière série, nous opérons sur des

---

(1) J. Béchamp et E. Baltus, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. LXXXVI, p. 1448.

chiens, après soustraction préalable d'une quantité de sang équivalant aux deux tiers ou *même davantage* de la masse totale du sang. Il aurait été bon, assurément, pour se rapprocher autant que possible des conditions cliniques, de pousser l'hémorrhagie jusqu'à la syncope avant de faire intervenir la transfusion lactée; malheureusement il y a là un *desideratum* extrêmement difficile à remplir.

En général, la syncope, c'est-à-dire l'arrêt du cœur et des mouvements respiratoires, n'est séparée chez le chien que par un court intervalle de la mort elle-même. Cependant, dans quelques cas, nous avons pu intervenir à temps.

Dans toutes ces expériences, les chiens étaient à jeun, le sang pris à l'artère fémorale, en dix ou douze minutes, au moyen de la seringue à extraction des gaz du sang, le lait injecté dans un temps égal par la veine fémorale correspondante. Le lait qui nous a servi a toujours été trait devant nous, maintenu à une température moyenne de 37 degrés et employé sans précautions d'aucune sorte (telles que filtration, addition d'acide phénique) une demi-heure après sa sortie du pis de la vache, le seul animal auquel nous l'ayons emprunté.

Pour apprécier la quantité totale de sang contenue dans les vaisseaux du chien, nous nous sommes basés sur les expériences multipliées de Colin, qui permettent d'évaluer cette quantité à $\frac{1}{17}$ du poids du corps (1).

PREMIÈRE SÉRIE.

INJECTION DE LAIT SANS SOUSTRACTION PRÉALABLE DE SANG. — RECHERCHE DE L'ALBUMINE DANS LES URINES.

Première expérience. — 10 février 1879.

Chien mouton, jeune. Poids, 9 kilogrammes.

A $10^h 30^m$, injection par la fémorale de 25 centimètres cubes

---

(1) Colin, *Traité de Physiologie comparée des animaux,* p. 522; 1873.

de lait à 35 degrés. L'injection dure dix minutes. Rien à noter ni pendant ni aussitôt après l'opération.

A $1^h 30^m$, vomissements glaireux.

A $2^h 30^m$, et à trois reprises, vomissements de même nature.

A 3^h et $3^h 30^m$, vomissements de sang mélangé à des glaires. Léger abattement dans l'après-midi.

Le 11, dans la matinée, l'animal est moins abattu, mais refuse tout aliment. Dans l'après-midi, il se remet, mange et boit à 5 heures. A 6 heures, l'animal urine et est mis en liberté; la quantité d'urine est très-faible.

Analyse des urines. — Les urines sont alcalines. On précipite par l'alcool. Le précipité obtenu est soluble dans l'eau et donne les caractères de la néfrozymase. Il n'y a donc pas eu élimination de la caséine.

Deuxième expérience. — 13 février 1879.

Chien de berger, adulte. Poids, 18 kilogrammes.

A 4 heures du soir, injection par la veine fémorale de 90 centimètres cubes de lait à 35 degrés. L'injection, poussée très-lentement, dure vingt minutes. Pas d'accidents à noter pendant ni après l'opération.

6 heures du soir. Vomissements abondants d'aliments avalés la veille.

Pendant la nuit, le chien vomit un peu.

Le 14, l'animal boit dans la matinée et urine à midi. Aucun trouble fonctionnel.

Analyse des urines. — Urines alcalines. Précipitées par l'alcool, elles fournissent un dépôt peu abondant, soluble dans l'eau. Donc pas de caséine. Le précipité est de la néfrozymase.

Troisième expérience. — 14 février 1876.

Chien mouton. Poids, 9^{kg},300. Très-vigoureux.

A 4 heures du soir, on injecte par la veine fémorale 80 centimètres cubes de lait à la température de 35 degrés. L'injection dure une demi-heure. Aucun incident à noter.

A 6 heures, abattement, vomissements alimentaires. L'animal, mis en liberté, circule quelques minutes dans le laboratoire.

$6^h 30^m$. Boit et vomit.

Le 15, à 11 heures du matin, le chien boit et mange de bon appétit.

Les urines du 16, au matin (première émission depuis l'opération), sont franchement alcalines et ne donnent rien par l'acide nitrique.

Les urines de la nuit du 16 au 17 sont légèrement acides et ne donnent rien par l'acide nitrique. Il n'y a donc pas eu de caséine éliminée.

Quatrième expérience. — 1er mars 1879.

Chienne épagneule. Poids, 19 kilogrammes.

A 10 heures du matin, injection par la veine fémorale de 200 centimètres cubes de lait à la température de 35 degrés pour les premières portions, de 30 degrés pour les dernières. L'injection est faite en une fois, mais, comme précédemment, dans l'espace de trente-cinq minutes. Aucun incident à noter.

A 11 heures, l'animal vomit la viande mangée la veille.

$11^h 20^m$. Diarrhée abondante.

Le 2 mars, léger abattement dans le courant de la journée. L'animal refuse toute nourriture. Le soir, vomissements et diarrhée.

Le 3, l'animal est très-abattu. Il urine dans le courant de l'après-midi. Les urines sont acides, ne précipitent ni par la chaleur ni par l'acide nitrique; elles ne réduisent pas le réactif cupro-potassique.

Le 4, abattement extrême. L'animal meurt vers midi.

Autopsie. — Poumons emphysémateux; un seul îlot, de la grandeur d'une pièce de 2 francs, présente de la congestion, mais pas d'hémorrhagie.

L'estomac ne présente aucune lésion. L'intestin est congestionné dans toute son étendue; sa portion grêle présente un grand nombre de noyaux hémorrhagiques saillants sous la muqueuse remplie de sang.

Le foie est extrêmement congestionné, très-friable.

Vive congestion rénale.

Méninges congestionnées médiocrement, centres nerveux intacts.

Vessie vide.

Cœur rempli d'un sang noirâtre, visqueux.

L'analyse microscopique du sang dénote une proportion un peu plus forte de globules blancs, pas de globules de lait ni de granulations brillantes.

DEUXIÈME SÉRIE.

INJECTION DE CASÉINE.

La caséine absolument pure est insoluble dans l'eau, mais elle se dissout facilement dans l'acide acétique ou une solution de carbonate de soude. La quantité de ce dernier corps nécessaire pour la dissolution de la caséine est très-faible; en effet, 10 grammes de caséine se dissolvent intégralement dans 100 centimètres cubes d'eau additionnée de $0^{gr},14$ de carbonate de soude sec. Telle est la solution que nous avons employée dans nos expériences.

Première expérience. — 13 mars 1879.

Chien de chasse. Poids, $11^{kg},500$.

A 10 heures du matin, injection de 85 centimètres cubes d'une solution contenant $5^{gr},5$ de caséine. La solution est neutre.

Rien de particulier à noter, ni pendant l'opération, ni dans le courant de la journée.

Dans la nuit, émission d'une urine brun verdâtre, alcaline, mousseuse; quantité, 440 centimètres cubes.

L'animal ne présente pas le plus léger trouble, boit et mange dans la soirée du jour de l'opération.

Analyse. — Rien par la chaleur, coagule par l'acide acétique et l'acide nitrique. On précipite 50 centimètres cubes d'urine par l'acide acétique. Poids de l'albumine, $0^{gr},057$; soit, pour la totalité des 440 centimètres cubes, $0^{gr},5$. On précipite par l'alcool 25 centimètres cubes d'urine en présence de l'acide acétique; on obtient un poids de matière représentant l'albumine et les cendres égal à $0^{gr},055$. En défalquant le poids des cendres, on a : poids de la matière albuminoïde, $0^{gr},05$; soit, pour 440 centimètres cubes, $0^{gr},871$. Mais il faut retrancher de ce poids total la quantité de néfrozymase contenue normalement dans 440 cen-

timètres cubes d'urine, soit $0^{gr},308$. Il reste donc, comme poids de la matière albuminoïde éliminée, $0^{gr},563$, quantité trop faible pour qu'il soit possible de la caractériser par le pouvoir rotatoire. Remarquons toutefois que cette matière albuminoïde se rapproche de la caséine par sa propriété d'être précipitée de ses solutions par l'acide acétique.

Deuxième expérience. — 26 mars 1879.

Chienne de chasse, jeune. Poids, 19 kilogrammes.

A $10^{h}30^{m}$ du matin, injection de 10 grammes de caséine dissous dans 100 centimètres cubes d'eau. L'injection dure quinze minutes.

A midi et demi, une selle diarrhéique avec quelques stries sanguines.

De 1 à 3 heures, l'intestin fournit un écoulement continu de liquide rouge brun, formé de sang en majeure partie. Le chien meurt dans la nuit.

Autopsie. — Poumons intacts. Estomac plein de sang noir, environ 150 grammes. Après lavage, ses tuniques présentent une coloration rouge vineux intense; larges foyers hémorrhagiques dans le voisinage du pylore. Intestin plein de sang noir; lavé, il est rouge brun intense, parsemé de taches hémorrhagiques très-petites et excessivement nombreuses.

Foie et reins énormément congestionnés. Rien du côté de l'encéphale.

TROISIÈME SÉRIE.

SOUSTRACTION DU SANG NON SUIVIE D'INJECTION.

Première expérience. — 27 mars.

Chienne de chasse, jeune. Poids, 13 kilogrammes.

10 heures. On enlève 380 grammes de sang artériel en vingt minutes. Vers la fin de l'opération, la respiration est lente et profonde et conserve pendant quelque temps ces mêmes caractères. On ne note pas d'autres troubles fonctionnels. Nous avons enlevé $32^{gr},5$ de sang par kilogramme de l'animal, ce qui, chez un homme du poids de 60 kilogrammes, vient à une soustraction de 1841 grammes. L'animal s'est très-bien rétabli le jour même et s'est maintenu depuis en bonne santé.

Deuxième expérience. — 27 mars.

Chien épagneul, très-gras (chien de luxe). Poids, 4^{kg},800.

10 heures. On coupe l'artère fémorale. A un moment donné, le chien tombe en syncope, l'hémorrhagie s'arrête spontanément; l'animal a perdu 170 grammes de sang. On lie l'artère et l'animal est mis en liberté, mais il est incapable de se soutenir et paraît très-abattu.

Midi. Le chien fait quelques pas, tombe sur le flanc et meurt. Dans ce cas, nous avons retiré 27^{gr},1 de sang par kilogramme d'animal.

Autopsie. — On trouve une anémie marquée du bulbe, rien de plus.

Troisième expérience. — 28 mars.

Chien métis (danois et épagneul), adulte. Poids, 13^{kg},500.

On enlève 500 grammes de sang artériel (soit un peu moins des $\frac{2}{3}$ du sang) en vingt minutes. L'animal, mis en liberté, ne paraît pas malade, circule dans le jardin et ne présente les jours suivants aucun phénomène morbide.

Quatrième expérience. — 28 mars.

Chien griffon, vieux, mais vigoureux. Poids, 12 kilogrammes.

On retire en quinze minutes 446 grammes de sang artériel, soit les $\frac{2}{3}$ du sang.

Le chien ne présente rien de spécial pendant l'opération ni les jours suivants.

Cinquième expérience. — 29 mars.

Chien griffon, jeune, maigre. Poids, 3^{kg},500.

On retire par l'artère fémorale 133 grammes de sang (soit environ les $\frac{2}{3}$). Chien très-abattu à la fin de l'opération. L'animal reprend quelque temps après son état normal, qui depuis s'est maintenu.

Sixième expérience. — 31 mars.

Chien de berger, jeune, très-vigoureux. Poids, 15 kilogrammes.

On enlève en quarante-trois minutes 792^{gr},50 de sang artériel

(la quantité totale, c'est-à-dire $\frac{1}{17}$, étant de 882 grammes). Il a été nécessaire d'ouvrir successivement les deux fémorales, et l'opération a été arrêtée faute de pouvoir extraire plus de sang par ces mêmes vaisseaux, devenus pâles, sans battements. Il n'y a pas eu de syncope. La respiration vers la fin est devenue suspirieuse, ronflante. Mis en liberté, l'animal se tient quelques moments sur ses pattes, boit avidement et se couche la tête relevée; dans la journée même, léger abattement, qui s'est dissipé rapidement les jours suivants.

Septième expérience. — 31 mars.

Chien épagneul, jeune. Poids, 14 kilogrammes.

On enlève en quarante-cinq minutes 831gr,50 de sang artériel, c'est-à-dire plus que la quantité moyenne, celle-ci calculée d'après le $\frac{1}{17}$ du poids du corps de l'animal. Pas de syncope. L'animal mis en liberté ne peut se relever et reste couché comme une masse inerte. La mort survient une heure et demie après l'opération.

QUATRIÈME SÉRIE.

INJECTIONS DE LAIT APRÈS SOUSTRACTION PRÉALABLE DU SANG.

Première expérience. — 2 avril 1879.

Chien mouton, adulte. Poids, 9 kilogrammes.

Par une canule placée dans l'artère fémorale et par aspiration graduée, effectuée en une demi-heure, on enlève 120 centimètres cubes de sang.

A un moment donné de l'opération, troubles fonctionnels extrêmement graves; la respiration s'arrête, l'œil se ferme, l'animal est inerte. Presque aussitôt, on injecte par la veine fémorale 100 centimètres cubes de lait à la température de 35 degrés environ. Dès le début de l'injection la respiration reprend, d'abord lente; après l'injection de 50 centimètres cubes de lait, la respiration s'accélère pendant quelques moments, le chien se lèche, ouvre l'œil et semble reprendre son état normal pendant le reste de l'injection, qui dure en tout quinze minutes. Le chien, remis en liberté, nous paraît bien portant, se couche dans sa cage, l'œil éveillé, et se lèche.

Le chien va très-bien dans le courant de la journée, mange et boit vers le soir. Pas de diarrhée, pas de vomissements, *aucun symptôme pathologique.*

Dans la nuit, émission de 260 centimètres cubes d'urine, citrine, légèrement alcaline, donnant un léger louche par l'acide nitrique; rien par l'acide acétique. On précipite par l'alcool 100 centimètres cubes de cette urine.

	gr.
Précipité total de 260 centimètres cubes	1,74
Cendres du précipité total............	1,12
Matière albuminoïde.................	0,62

Deuxième expérience. — 4 avril 1879.

Chien mouton. Poids, 7^{kg},500.

A $10^h 30^m$, on retire par l'artère fémorale, et en dix minutes, 300 grammes de sang (le poids total du sang de l'animal étant de 441 grammes). Syncope, yeux convulsés, respiration suspendue. On injecte alors 140 centimètres cubes de lait à la température de 38 degrés. La respiration reprend, d'abord lente, puis précipitée, et enfin normale. Les cris surviennent faibles d'abord, aigus et forts ensuite. L'animal, mis en liberté, se tient sur ses pattes.

$1^h 30^m$. Abattement considérable. Une selle diarrhéique.

3 heures. Vomissements glaireux.

$3^h 20^m$. Vomissements glaireux et sanguinolents.

$4^h 10^m$. Nouveaux vomissements.

$4^h 20^m$. Diarrhée abondante et sanglante. L'animal refuse toute nourriture et meurt dans la nuit.

Autopsie. — Les poumons et le cœur ne présentent rien d'anormal. L'estomac et l'intestin, dans toute leur longueur, sont remplis de mucosités sanglantes. La muqueuse est parsemée d'un très-grand nombre de petits foyers hémorrhagiques. Foie et reins très-pâles; encéphale intact; vessie vide.

Troisième expérience. — 7 mai.

Chien loup. Poids, 7^{kg}, 500.

A 10 heures du matin, on provoque une hémorrhagie artérielle qui amène la syncope au moment où l'on a retiré 335 gram-

mes de sang, la quantité totale, d'après $\frac{1}{17}$, étant 441 grammes.

On injecte alors aussitôt par la veine fémorale 85 centimètres cubes de lait à la température de 38 degrés. L'animal meurt pendant qu'on fait l'injection. La respiration artificielle est impuissante à le ranimer.

Quatrième expérience. — 13 mai.

Chien de chasse, jeune. Poids, 11 kilogrammes. Quantité présumée du sang, 647 grammes.

9 heures. On retire en dix-sept minutes 404 grammes de sang artériel. La soustraction est arrêtée quand la respiration ne se fait plus que par spasmes prolongés; l'œil est atone.

On injecte aussitôt par la veine fémorale correspondante 90 centimètres cubes de lait à la température de 37 degrés. L'injection dure dix minutes. On remarque le retour progressif du rhythme normal de la respiration. L'animal, mis en liberté, ne présente aucun trouble, ni immédiatement ni ultérieurement. Dans la soirée, le chien mange, boit et circule avec les apparences d'une santé parfaite, qui ne s'est d'ailleurs pas démentie les jours suivants.

Cinquième expérience. — 15 mai.

Chienne de berger, bâtarde. Poids, 12^{kg}, 500. Quantité présumée de sang, 735 grammes.

10 heures. On extrait en trente minutes 500 grammes de sang artériel. Tout indique que l'hémorrhagie touche aux limites compatibles avec la vie ; cependant pas de syncope.

On injecte aussitôt 90 centimètres cubes de lait à la température de 35 degrés. L'injection dure dix minutes. Mise en liberté, la chienne paraît rétablie et circule dans le jardin. Dans la journée, la chienne vomit plusieurs fois et meurt à six heures.

Autopsie. — Rien de particulier dans l'appareil digestif et ses annexes. Reins extrêmement pâles. Le sang des gros vaisseaux présente une faible quantité de globules gras.

Dans les vaisseaux cardiaques, leur quantité est relativement considérable, et il en est de même dans quelques îlots pulmonaires affectant l'apparence de taches blanchâtres. Il n'y a nulle part d'hémorrhagie interstitielle.

Sixième expérience. — 19 mai.

Chien terrier, très-vif. Poids, 4^{kg}, 100. Quantité présumée du sang, 241 grammes.

A 10 heures, on retire successivement par les deux fémorales 157^{gr}, 50 de sang, et l'on injecte par la veine d'un des côtés 30 centimètres cubes de lait à la température de 40 degrés. On ne note aucun trouble; dans l'après-midi, le chien mange, boit et circule.

Septième expérience. — 26 mai.

Chienne bull-dogg, très-vigoureuse. Poids, 12^{kg}, 200.

10 heures. On enlève en vingt-cinq minutes 477^{gr}, 50 de sang artériel. Abattement vers la fin de l'opération. On injecte alors en six minutes 90 centimètres cubes de lait à la température de 40 degrés. La chienne, mise en liberté, court dans le laboratoire et paraît aller très-bien. Elle mange dans la soirée et se maintient dans le même état de santé les jours suivants.

Huitième expérience. — 5 juin.

Chien bull-dogg. Poids, 10 kilogrammes.

10 heures. On enlève en dix-sept minutes 372 grammes de sang artériel. L'animal est très-abattu à la fin de cette soustraction et menace de tomber en syncope. On injecte alors en dix minutes 90 centimètres cubes de lait à la température de 40 degrés. L'animal est mis en cage; il va bien.

4 heures. Vomissements, diarrhée.

5^{h} 30^{m}. Boit et mange un peu.

L'animal urine pendant la nuit. Quantité, 370 centimètres cubes; couleur normale; réaction acide; par l'alcool donne un précipité peu abondant, celui que l'on obtient dans les conditions normales. L'urine ne coagule ni par la chaleur, ni par l'acide nitrique, ni par l'acide acétique.

L'état général est et demeure satisfaisant.

Neuvième expérience. — 13 juin.

Chienne mouton, adulte. Poids, 6^{kg}, 800. Quantité présumée du sang, 400 grammes.

4 heures. Soustraction en neuf minutes de 204 grammes de sang artériel, suivie aussitôt de l'injection de 100 centimètres cubes de lait à la température de 37 degrés. Aucun trouble fonctionnel.

Urine seulement dans la nuit du 14 au 15. Rien par la chaleur, rien par l'acide nitrique.

Dixième expérience. — 16 juin.

Chien de chasse, âgé d'un an environ. Poids, 21 kilogrammes. Quantité présumée de sang, 1235 grammes.

3 heures. — On enlève par l'artère fémorale et sous forme de jet continu 1100 grammes de sang en trente minutes.

La respiration devenant haletante, suspirieuse, on arrête le jet artériel, et, dans le temps nécessaire pour charger de lait la seringue, l'animal tombe en syncope.

On injecte alors aussitôt 125 centimètres cubes de lait à la température de 32 degrés. Deux ou trois mouvements respiratoires apparaissent, puis plus rien. L'animal est mort, et la respiration artificielle demeure impuissante à le ranimer.

Onzième expérience. — 16 juin.

Chien griffon, tout jeune. Poids, 7^{kg}, 200. Quantité présumée de sang, 423 grammes.

4^h 30'. On extrait en quinze minutes 390 grammes de sang artériel.

On arrête la soustraction quand la respiration est presque nulle, l'animal réduit à l'état de masse inerte.

On injecte alors immédiatement, en huit minutes, 100 centimètres cubes de lait à la température de 39 degrés. Les mouvements respiratoires reparaissent, d'abord lents, puis plus accélérés, enfin normaux. L'animal, remis en liberté, paraît être dans un état normal qui ne s'est pas démenti les jours suivants.

Les quatre *Tableaux suivants* résument les *points essentiels* de toutes nos expériences.

I. — *Injections de lait sans soustraction préalable de sang. — Recherche de l'albumine dans les urines.*

Nos d'ordre.	ESPÈCE, AGE, POIDS.	QUANTITÉ DE LAIT injectée.	OBSERVATIONS.		AUTOPSIE.
			Modifications fonctionnelles.	Analyse des urines	
1	Chien mouton, jeune. $P = 9^{kg}$.	25^{cc} à 35° en 10 minutes.	Nulles.	Pas d'albumine.	"
2	Chien de berger, adulte. $P = 18^{kg}$.	90^{cc} à 35° en 20 minutes.	Vomissements abondants dans la journée, vomit encore pendant la nuit. Rétablissement complet.	Pas d'albumine.	"
3	Chien mouton. $P = 9^{kg},300$.	80^{cc} à 35° en 30 minutes.	Quelques vomissements.	Pas d'albumine.	"
4	Chien épagneul. $P = 19^{kg}$.	200^{cc} à 32°,5 en 35 minutes.	Vomissements, diarrhée dans la journée. Mort trois jours après.	"	Dans l'intestin, masse de noyaux hémorrhagiques, congestion du foie, des reins et des méninges.

II. — *Injections de caséine en combinaison sodique.*

Nos d'ordre.	ESPÈCE, AGE, POIDS.	QUANTITÉ DE CASÉINE injectée.	OBSERVATIONS.		AUTOPSIE.
			Modifications fonctionnelles.	Analyse des urines	
1	Chien de chasse. P = $11^{kg},500$.	85^{cc} d'une solution contenant $5^{gr},5$.	Nulles.	Quantité d'albumine éliminée 0,563; se rapprochant par ses caractères de la caséine.	//
2	Chien de chasse, jeune. P = 19^{kg}.	100^{cc} d'une solution contenant 10 ^{gr}.	Selles diarrhéiques et sanglantes. Mort.	//	Larges foyers hémorrhagiques dans l'estomac et l'intestin.

III. — *Injections de lait après soustraction préalable de sang.*

Nos d'ordre.	ESPÈCE, âge, poids.	QUANTITÉ totale de sang.	QUANTITÉ soustraite.	QUANTITÉ DE LAIT injectée.	OBSERVATIONS. Troubles fonctionnels.	OBSERVATIONS. Analyse des urines.	AUTOPSIE.
1	Chien mouton, adulte. $P = 9^{kg}$.	529^{gr}.	120^{gr} en 30 minutes.	100^{cc} à $T = 35°$ en 15 minutes.	Syncope après soustraction; retour progressif à l'état normal après injection.	Traces d'albumine.	//
2	Chien mouton. $P = 7^{kg},500$.	441^{gr}.	300^{gr} en 10 minutes.	140^{cc} à $T = 38°$.	Syncope. Rétablissement momentané après injection. Vomissements. Diarrhée sanglante. Mort dans la nuit.	//	Nombreux foyers hémorrhagiques dans la muqueuse intestinale.
3	Chien loup. $P = 7^{kg},500$.	441^{gr}.	335^{gr}.	85^{cc} à $T = 38°$.	Mort pendant l'injection.	//	//
4	Chien de chasse, jeune. $P = 11^{kg}$.	647^{gr}.	404^{gr} en 17 minutes.	90^{cc} à $T = 37°$ en 10 minutes.	Troubles fonctionnels à la fin de l'extraction, dissipés avec l'injection. Rétablissement complet.	//	//
5	Chienne de berger bâtarde. $P = 12^{kg},500$.	735^{gr}.	500^{gr} en 30 minutes.	90^{cc} à $T = 35°$ en 10 minutes.	Troubles fonctionnels à la fin de l'extraction, Rétablissement avec l'injection. Vomissements consécutifs et mort dans la soirée.	//	Rien de particulier.

6	Chien terrier. $P = 4^{kg}, 100$.	241^{gr}.	$157^{gr}, 50$.	30^{cc3} à $T = 40°$.	Nuls.	"	"
7	Chienne bull-dogg. $P = 12^{kg}, 200$.	$717^{gr}, 6$	$477^{gr}, 5$ en 25 minutes.	90^{cc} à $T = 40°$ en 6 minutes.	Abattement à la fin de l'extraction. Rétablissement complet et permanent après l'injection.	"	"
8	Chien bull-dogg. $P = 10^{kg}$.	588^{gr}.	372^{gr}.	90^{cc} à $T = 40°$ en 10 minutes.	Menaces de syncope à la fin de l'extraction. Rétablissement momentané aussitôt après l'injection. Vomissements et diarrhée dans la journée. Rétablissement complet et permanent le jour suivant.	"	"
9	Chienne mouton, adulte. $P = 6^{kg}, 800$.	400^{gr}.	204^{gr} en 9 minutes.	100^{cc} à $T = 37°$	Nuls.	Pas d'albumine.	"
10	Chien de chasse, jeune. $P = 21^{kg}$.	1235^{gr}.	1100^{gr} en 30 minutes.	125^{cc} à $T = 32°$.	Troubles fonctionnels très-graves. Pas de syncope. Mort pendant l'injection.	"	"
11	Chien griffon, tout jeune. $P = 7^{kg}, 200$.	423^{gr}.	390^{gr} en 15 minutes.	100^{cc} à $T = 39°$ en 8 minutes.	Troubles fonctionnels graves à la fin de l'extraction. Rétablissement pendant l'injection, lequel s'est maintenu ultérieurement.	"	"

IV. — *Soustractions de sang non suivies d'injections.*

N^os d'ordre.	ESPÈCE, AGE, POIDS.	QUANTITÉ PRÉSUMÉE DE SANG, $\frac{1}{17}$ du poids de l'animal.	QUANTITÉ SOUSTRAITE.	MODIFICATIONS FONCTIONNELLES.
1	Chienne de chasse, jeune. $P = 13^{kg}$.	764^{gr}.	380^{gr} en 20 minutes.	Nulles.
2	Chien épagneul. $P = 4^{kg},800$.	282^{gr}.	170^{gr}.	Abattement considérable. Mort deux heures après.
3	Chien métis, adulte. $P = 13^{kg},500$.	794^{gr}.	500^{gr}.	Nulles.
4	Chien griffon, vieux. $P = 12^{kg}$.	705^{gr}.	446^{gr}.	Nulles.
5	Chien griffon, jeune. $P = 3^{kg},500$.	205^{gr}.	133^{gr}.	Abattement considérable à la fin de l'opération. Rétablissement consécutif.
6	Chien de berger, jeune. $P = 15^{kg}$.	882^{gr}.	$792^{gr},5$.	Nulles.
7	Chien épagneul, jeune. $P = 14^{kg}$.	823^{gr}.	$831^{gr},5$.	Pas de syncope. Abattement considérable. Mort une heure après.

α. *Première série.* — On peut injecter dans le sang veineux du chien des quantités équivalentes à $2^{cc},77$, 5 centimètres cubes et même $8^{cc},6$ de lait par kilogramme du poids total, sans produire autre chose que des troubles fonctionnels incapables d'amener la mort. Dans aucun de ces cas, *il n'y a d'albuminurie.* Quand on dépasse notablement cette dernière limite, la mort est la conséquence plus ou moins immédiate de l'opération.

β. *Deuxième série.* — On peut introduire dans le sang veineux des quantités de caséine en combinaison sodique, correspondant à $0^{gr},5$ par kilogramme du poids, total de l'animal, sans amener aucun trouble fonctionnels.

La quantité d'albumine éliminée par les urines est *extrêmement faible.* Quand on dépasse un tant soit peu cette proportion (exemple : $0^{gr},526$ par kilogramme), la mort survient à bref délai. Il est à remarquer que, le lait de vache contenant en moyenne $3^{gr},4$ de caséine par 100 centimètres cubes [1], les troubles fonctionnels ne doivent pas être attribués à cette substance quand on fait une injection de lait dans les limites de $8^{cc},6$ par kilogramme de l'animal.

γ. *Troisième série.* — On peut enlever à des chiens des quantités de sang artériel variant depuis 29 grammes jusqu'aux environs de 40 grammes par kilogramme du poids total du corps, sans amener de troubles fonctionnels appréciables. Un seul cas exceptionnel s'est présenté. Au-dessus de ces limites, la mort est généralement la conséquence de la soustraction du sang. Néanmoins, il paraît important de tenir compte de l'espèce et de l'âge de l'animal en expérience, un chien de berger ayant survécu, sans présenter de symptômes pathologiques, à l'énorme soustraction de 52 grammes par kilogramme de son poids.

---

(1) Analyse de Boussingault et Le Bel.

La résistance à l'hémorrhagie est également moins considérable chez les jeunes animaux.

δ. *Quatrième série.* — Nos injections de lait, à la dose moyenne de 90 centimètres cubes, à la température moyenne de 36 degrés, ont été faites en dix minutes environ sur des chiens qu'une soustraction préalable de sang avait placés dans des conditions différentes. Nous les classons en trois catégories.

Dans la première catégorie, la transfusion lactée a été faite alors que les chiens ne présentaient, après une soustraction de 30 grammes, $38^{gr},2$, 54 grammes de sang par kilogramme, aucun trouble appréciable.

Dans la deuxième catégorie, les animaux ayant perdu $36^{gr},7$, $37^{gr},2$, 39 grammes, 40 grammes, $44^{gr},6$, $52^{gr},7$ de sang pur par kilogramme de leur poids ont présenté des troubles fonctionnels assez accentués pour qu'il fût permis d'y voir une indication à la transfusion. Les trois premiers nous semblent avoir repris plus rapidement leur état normal sous l'influence de l'injection du lait; parmi les trois derniers, l'un a présenté une amélioration momentanée, mais de courte durée, qu'on n'a pas observée chez les deux autres; tous sont morts rapidement.

Dans la troisième catégorie, nous plaçons deux animaux tombés en syncope, après soustraction de $13^{gr},3$ de sang par kilogramme chez le premier, de 40 grammes par kilogramme chez le second. Tous deux se sont rétablis rapidement sous l'influence de l'injection. Remarquons que, dans ces deux cas, la quantité de sang enlevée n'est pas incompatible avec le maintien de l'existence.

D'où il est permis de conclure que la transfusion du lait peut bien ranimer les animaux extemporanément; mais, si l'hémorrhagie a été dans les limites reconnues incompatibles avec la vie, l'injection lactée est dans tous les cas impuissante à sauver l'animal.

En résumé, la transfusion du lait, maintenue dans cer-

taines limites quantitatives relativement très-étendues, est inoffensive chez le chien, mais de trop faible valeur thérapeutique pour que son emploi soit généralisé et substitué à la transfusion du sang.

SUR LA DOUBLE FONCTION CHIMIQUE (ALCOOL-ALDEHYDE) DE DIVERS ACIDES MONOBASIQUES ORGANIQUES;

PAR M. LOIR.

Gerhardt, dans son beau Mémoire sur les anhydrides, inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXXVII, p. 333, s'exprime ainsi :

« Mes expériences annulent cette espèce de privilége dont semblaient jouir jusqu'à présent les corps connus sous le nom d'*alcools,* qui consistait dans la propriété qu'ils avaient de se combiner à chaque acide pour donner autant d'éthers. Avec un acide monobasique organique et cent autres acides semblables on peut produire cent anhydrides, semblables par leur mode de formation et de décomposition aux éthers eux-mêmes. En fixant de l'eau sous l'influence des alcalis, les éthers régénèrent l'alcool et l'acide qui leur donne naissance; de même, en fixant de l'eau dans les mêmes circonstances, les anhydrides dont je parle régénèrent les acides hydratés qui ont produit ces anhydrides. On ne saurait, d'après cela, se refuser à formuler les anhydrides comme leurs analogues les éthers. »

Depuis l'époque à laquelle ce travail important a été publié, de fécondes découvertes ont introduit dans la Science des idées nouvelles, notamment à propos des fonctions chimiques multiples que possèdent certains corps. J'estime que dans l'état actuel de la Science on doit aller plus loin que Gerhardt, ne pas se contenter seulement de

formuler les anhydrides comme les éthers, mais que l'on est en droit de dire que les acides monobasiques organiques peuvent, dans des conditions déterminées, fonctionner comme des alcools; leurs anhydrides, dérivant de la fonction alcoolique, seraient les éthers composés de ces sortes d'alcools.

Mais, si les acides monobasiques organiques fonctionnent comme alcools, ils doivent en même temps posséder la fonction d'aldéhyde. On est conduit à cette induction par l'examen des formules employées, soit dans la notation par réaction, soit dans la notation atomique, pour représenter les réactions de ces alcools. Citons un exemple pour bien nous faire comprendre. Dans la notation équivalente, l'acide acétique $C^4H^4O^4$, type des acides monobasiques, étant considéré comme alcool, se formulerait ainsi, $C^4H^2O^2(H^2O^2)$, formule dans laquelle le groupement $C^4H^2O^2$ serait deux fois aldéhyde. Dans la notation atomique, l'acide acétique $\begin{matrix} CH^2\text{-}H \\ | \\ CO\text{-}OH \end{matrix}$ étant considéré comme alcool, se formulerait ainsi $\begin{matrix} CH^2\text{-}OH \\ | \\ CO\text{-}H \end{matrix}$, formule dans laquelle les atomicités sont encore satisfaites, par suite d'un échange de places entre les symboles monovalents, et qui comprend une partie aldéhydique.

Quoi qu'il en soit de ces rapprochements, si nous prouvons par l'expérience que certains acides organiques monobasiques ou leurs anhydrides présentent les réactions caractéristiques des aldéhydes, nous confirmerons ce que nous voulons établir, c'est-à-dire que divers acides organiques monobasiques fonctionnent comme des alcools-aldéhydes.

Les modes de préparation des anhydrides décrits par Gerhardt, celui qu'a donné M. Friedel pour le chlorure acétique, leurs modes de décomposition par l'eau, établissent nettement que les acides monobasiques se comportent

comme les alcools en présence des acides, ainsi que le disait Gerhardt il y a plus de vingt-cinq ans. Pour l'acide acétique, j'appuierai cette proposition, en montrant plus loin que ce corps, ou mieux son générateur, l'aldéhyde, donne sous une influence oxydante une aldéhyde et un acide.

Prouvons maintenant que les acides organiques monobasiques et leurs anhydrides présentent les réactions des aldéhydes.

Occupons-nous d'abord des acides.

Le principal caractère des aldéhydes réside dans la propriété que possèdent ces corps de donner naissance à un alcool sous une influence hydrogénante. C'est un fait acquis à la Science pour les acides organiques monobasiques, car nous savons en effet que M. Berthelot, à l'aide de l'action de l'acide iodhydrique sur les acides acétique, propionique, butyrique, valérique, etc., a obtenu les hydrures d'éthyle, de butyle, etc., carbures générateurs des alcools éthylique, butylique, etc., et de plus que M. Hermann, en traitant l'acide benzoïque légèrement humecté d'eau par l'amalgame de sodium en présence de l'acide chlorhydrique, a produit de l'alcool benzylique.

Quant aux réactions secondaires qui servent à caractériser les aldéhydes, elles exigent l'emploi de réactifs sur lesquels ces acides monobasiques peuvent réagir par leurs propriétés acides; il y aura donc là une difficulté : il faudra opérer dans des conditions particulières, et encore ne réussira-t-on à obtenir de résultats que pour un certain nombre d'acides monobasiques; mais alors ils seront nets et démonstratifs.

Acide butyrique. — J'ai employé trois échantillons, de provenances diverses, d'acide butyrique concentré, purifiés par deux distillations successives entre 155 et 160 degrés. Ces acides se dissolvent en toutes proportions dans l'eau, sans produire aucun trouble.

On introduit dans un nombre suffisant de tubes à essais

des volumes égaux d'une dissolution concentrée de bisulfite de soude, marquant 42 degrés Baumé à 20 degrés. Deux tubes sont conservés comme termes de comparaison; dans les autres on ajoute des quantités différentes des divers échantillons d'acide butyrique. Ces acides ne se dissolvent pas dans la dissolution saline. Tous les tubes sont plongés dans la glace fondante marquant zéro. On secoue de temps en temps les liquides des tubes : il ne se dégage pas sensiblement d'acide sulfureux. Au bout d'une à deux heures, il se produit, dans les tubes contenant l'acide butyrique, de nombreux cristaux qui se présentent sous la forme d'aiguilles transparentes, d'une longueur de 2 à 4 millimètres. Quelquefois le liquide se prend en masse, à cause de la grande quantité de cristaux formés. Cette abondance de cristaux prouve qu'on ne doit pas attribuer leur formation à la présence d'une substance étrangère contenue dans les acides employés, que l'on avait pris soin de purifier par distillation à 155 degrés. Ces cristaux aiguillés persistent tant que les tubes restent plongés dans la glace fondante ou bien sont maintenus à une température de quelques degrés au-dessus de zéro. A une température de 20 degrés, ils disparaissent au bout d'un quart d'heure environ, il ne se dégage pas d'acide sulfureux, et l'acide butyrique surnage. Si l'on remet dans la glace fondante, même au bout de vingt-quatre heures, ces tubes, il se reforme les mêmes cristaux, disparaissant encore à 20 degrés et pouvant se reproduire à nouveau à zéro.

Si l'on dose l'acide sulfureux dans des volumes égaux de la dissolution toujours limpide de bisulfite, terme de comparaison, et du bisulfite après la disparition des cristaux, on trouve, à 3 milligrammes près, la même quantité de sulfate de baryte sur un poids de $0^{gr},434$.

Quand les cristaux sont formés dans les tubes, si l'on fait égoutter le liquide, qu'on les lave plusieurs fois avec de l'éther à zéro, ils ne se dissolvent pas. Alors, après les avoir

comprimés, on les dissout dans l'eau; cette dissolution, traitée par l'acide sulfurique, dégage de l'acide sulfureux, puis donne de l'acide butyrique par distillation.

En se plaçant toujours dans les mêmes conditions, si l'on répète ces expériences, seulement en remplaçant l'acide butyrique concentré par de l'acide étendu de plus ou moins d'eau, on constate qu'il se dégage de l'acide sulfureux et que les cristaux ne se forment pas même au bout de six heures. On trouve que le même effet se produit, avec l'acide butyrique pur, si la dissolution de bisulfite marque 36 degrés Baumé et même 39 degrés Baumé.

L'acide butyrique concentré possède donc la propriété de former un composé cristallisé, en s'unissant au bisulfite de soude. Cet acide présente un troisième caractère des aldéhydes : à l'aide d'une douce chaleur, il décolore une dissolution de permanganate de potasse; chauffé à l'ébullition avec une solution concentrée d'azotate d'argent ammoniacale, il produit un dépôt miroitant métallique, qui est violet quand on le regarde par transmission.

Acide valérianique. — L'acide valérique employé provenait de deux origines différentes; il a été recueilli entre 171 et 174 degrés. En opérant comme nous venons de l'indiquer ci-dessus, on obtient au bout de deux à trois heures des cristaux aiguillés tout à fait semblables, sur lesquels on a pu reproduire les expériences identiques à celles qui ont été décrites pour les cristaux formés par l'acide butyrique et le bisulfite de soude à 42 degrés Baumé. Il est donc inutile d'insister davantage. L'acide valérique décolore aussi à une douce chaleur la dissolution de permanganate.

Quant aux acides monobasiques solides, benzoïque, cinnamique, j'ai essayé leurs solutions éthérées dans les mêmes conditions : je n'ai pu obtenir rien de précis, parce que l'éther seul, avec la dissolution de bisulfite à 42 degrés Baumé précipite des cristaux de ce corps. Avec la solution de bisulfite à 36 degrés Baumé, l'éther seul est sans

action; mais rien ne se dépose au bout de dix heures avec les solutions éthérées de ces acides.

De l'ensemble des faits que nous venons de rappeler et d'établir, il résulte que certains acides monobasiques concentrés possèdent, bien évidemment, les propriétés caractéristiques des aldéhydes. Pour les autres acides sur lesquels nous n'avons pas pu vérifier ces caractères, nous allons montrer que leurs anhydrides simples ou mixtes présentent les réactions des aldéhydes.

Anhydride acétique. — L'anhydride acétique employé, redistillé à 137 degrés sur l'acétate de soude fondu, ne contenait ni chlorure d'acétyle ni chloroxyde de phosphore. Il avait été préparé, soit par la réaction du chlorure d'acétyle sur l'acétate de soude fondu, soit par la distillation à 150 degrés de l'anhydride mixte, acétobenzoïque.

Cet anhydride présente les propriétés générales des aldéhydes :

1° *L'acide acétique anhydre donne de l'alcool par un agent hydrogénant.*

Pour vérifier ce fait, découvert par M. Personne d'une part et M. Linnemann d'autre part, j'ai mis en contact 100 grammes d'anhydride pur avec 400 grammes d'un amalgame solide de sodium à 5 pour 100. Il n'y a pas de réaction apparente; au bout de trois jours, j'ai ajouté de l'eau au mélange; le liquide, fortement acide, a été soumis à la distillation. J'ai obtenu une couche supérieure contenant une quantité très-notable d'éther acétique, puis une couche inférieure aqueuse fortement acide. Ce liquide acide, distillé avec un excès de potasse caustique, a fourni, après trois distillations au tiers, un liquide neutre d'où l'on a séparé 2 centimètres cubes d'alcool par l'addition de carbonate de potasse sec.

2° *L'acide acétique anhydre, en se combinant avec le bisulfite de soude, produit un composé cristallin.*

Si dans une dissolution de bisulfite de soude pur, main-

tenue à la température de la glace fondante, on verse de l'acide acétique anhydre, ce corps se dissout avec production de chaleur sans dégagement d'acide sulfureux. Très-souvent le mélange ne tarde pas à se prendre en masse, par suite de la formation de nombreux cristaux, qui persistent longtemps si la température ne s'élève pas. A une température supérieure ils se dissolvent, et il se dégage de l'acide sulfureux. Si alors on refroidit le tube à — 2°, les cristaux ne se forment plus.

Les cristaux étant obtenus, si l'on égoutte le liquide qui les imprègne, et qu'on les lave plusieurs fois avec de l'éther refroidi à zéro, ils se maintiennent, la température ne s'élevant pas. Ils se dissolvent dans l'eau, et la liqueur obtenue contient de l'acide acétique, de l'acide sulfureux, combinés à la soude.

3° *L'acide acétique anhydre forme avec l'ammoniaque un composé cristallisé insoluble dans l'éther.*

Si dans de l'éther ordinaire anhydre, saturé de gaz ammoniac sec, refroidi à — 20°, on ajoute de l'acide acétique anhydre refroidi à la même température, au bout de peu de temps il se dépose le long des parois du tube des cristaux transparents plus ou moins volumineux. Ces cristaux persistent tant que la température ne s'élève pas. Si l'on retire le tube du mélange réfrigérant, les cristaux se dissolvent; on a un liquide très-transparent qui donne de l'acétamide par évaporation. Quand les cristaux ont disparu à leur sortie du mélange réfrigérant, si l'on replonge le tube qui contient la dissolution dans un mélange à — 22°, les cristaux ne se reforment plus, même si l'on ajoute quelques cristaux d'acétamide, qui se dissolvent aussi.

Quand on a obtenu les cristaux comme nous venons de l'indiquer, en ayant soin toutefois d'ajouter peu d'anhydride pour que l'ammoniaque soit en grand excès si l'on égoutte le liquide éthéré, et qu'on lave les cristaux avec de l'éther anhydre pur refroidi à — 20°, ils ne se dissolvent

pas. On ajoute alors de l'eau dans le tube, retiré du mélange réfrigérant; on obtient une dissolution fortement acide. Cette acidité est due à la décomposition de la combinaison de toutes pièces d'anhydride et d'ammoniaque.

4° *L'anhydride acétique est avide d'oxygène.*

Cet anhydride, mis à la température ordinaire avec une dissolution de permanganate, réduit ce composé avec décoloration de la liqueur. Si l'anhydride est bien exempt de chlorure acétique, il réduit l'azotate d'argent en précipitant des flocons noirs; si on le chauffe avec l'azotate d'argent ammoniacal, on a un dépôt miroitant.

Anhydride butyrique. — J'ai obtenu ce corps par l'un des procédés indiqués par Gerhardt, en substituant toutefois le butyrate de chaux au butyrate de soude. On prépare d'abord l'anhydride mixte butyrobenzoïque par l'action du chlorure de benzoyle sur le butyrate desséché. Cet anhydride visqueux forme, à zéro, des cristaux aiguillés avec le bisulfite. A la distillation, l'anhydride mixte donne un liquide qui, redistillé sur le butyrate de soude sec à la température de 190 degrés, est l'anhydride butyrique. Ce produit, mis à zéro en contact avec la dissolution de bisulfite concentré, fournit au bout de deux à trois heures des aiguilles cristallines, disparaissant à la température de 20 degrés. Ces cristaux, lavés à l'éther, puis dissous dans l'eau, dégagent de l'acide sulfureux par l'action de l'acide sulfurique; à la distillation, il passe de l'acide butyrique.

Anhydride acétobenzoïque. — Nous étudierons avec plus de détails ce composé important. Cette étude nous fournira un argument nouveau, en faveur de la constitution éthérée des anhydrides.

Gerhardt indique deux procédés pour préparer ce corps :

1° Traiter le benzoate de soude desséché par le chlorure acétique. J'appellerai le composé ainsi formé *anhydride acétobenzoïque.*

2° Traiter l'acétate de soude desséché par le chlorure

benzoïque. J'appellerai le composé ainsi formé *anhydride benzoacétique.*

Ces deux composés, bien qu'ayant la même composition et possédant un certain nombre de réactions semblables, ont une constitution différente ; ils sont isomères.

Dans ces deux préparations, après avoir ajouté les chlorures goutte à goutte sur les sels, on laisse en contact pendant huit heures. On traite la masse par l'eau, on sépare le produit visqueux, on le lave plusieurs fois au carbonate de soude, puis à l'eau. Alors on le dissout dans l'éther. La solution éthérée est mise en digestion avec du chlorure de calcium fondu, pulvérisé. On filtre, puis on chasse l'éther au bain-marie.

Les deux produits ainsi obtenus ont la même consistance sirupeuse, ils sont légèrement colorés en jaune, possèdent la même odeur aromatique piquante.

Sous l'action de la chaleur, ils se comportent d'une façon identique ; en opérant comparativement sur 20 grammes de chacun, j'ai obtenu, à la distillation, à 150 degrés, le même poids, 6 grammes, d'un liquide incolore : c'est de l'acide acétique anhydre. A 280 degrés, il reste dans la cornue une liqueur brunâtre qui offre un phénomène remarquable de surfusion ; transvasée au bout de dix-huit heures, elle se solidifie avec un notable dégagement de chaleur ; les cristaux déposés sont de l'anhydride benzoïque.

Mais ces deux anhydrides se comportent différemment sous l'action de l'acide chlorhydrique gazeux, d'après la réaction de M. Gall.

1° Avec l'anhydride benzoacétique, il distille, à la température de 130 degrés, du chlorure acétique ; ce chlorure, au contact de l'eau, se décompose immédiatement avec une apparence d'ébullition ; la dissolution formée ne laisse pas déposer de cristaux d'acide benzoïque.

2° Avec l'anhydride acétobenzoïque, il ne distille rien

à 130 degrés; à une température supérieure, 160 degrés environ, il passe du chlorure benzoïque. Ce liquide, en contact avec l'eau, est resté plus de deux heures sans se décomposer; il s'est formé alors une abondante cristallisation d'acide benzoïque. Sous l'action du chlore pur et sec, ils se comportent encore différemment.

1° L'anhydride benzoacétique donne, à la température de 140 degrés, un liquide qui, au contact de l'eau, disparaît immédiatement, avec phénomène d'ébullition et dégagement de chaleur; le produit formé ne dépose pas des cristaux d'acide benzoïque.

2° L'anhydride acétobenzoïque ne donne rien à 140 degrés, mais à 170 degrés on obtient un liquide visqueux qui ne disparaît pas étant placé sous l'eau. Au bout d'un certain temps, il se produit une abondante cristallisation d'acide benzoïque.

On constate que les résidus solides de ces deux opérations fondent à des températures très-notablement différentes. Cette différence correspond à la production d'acide acétique monochloré pour l'anhydride acétobenzoïque, et à la production d'acide benzoïque monochloré pour l'anhydride benzoacétique. Ces deux anhydrides n'ont donc pas la même constitution. L'anhydride benzoacétique est l'éther acétique de l'acide (alcool) benzoïque; sa formule serait $C^{14}H^{4}O^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})$. L'anhydride acétobenzoïque est l'éther benzoïque de l'acide (alcool) acétique $C^{4}H^{2}O^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})$.

Du reste, ces deux anhydrides en contact avec le bisulfite de soude, à la température de zéro, produisent aussi de longues aiguilles cristallines, insolubles dans l'éther, se dissolvant dans l'eau. Cette dissolution dégage de l'acide sulfureux avec l'acide sulfurique, et le liquide contient des acides acétique et benzoïque.

Chlorure de benzoyle. — Ce corps ne dégage pas de l'acide sulfureux, quand on le verse dans une dissolution

de bisulfite à zéro; au bout d'un certain temps, il se forme des aiguilles ayant les mêmes caractères que celles étudiées ci-dessus.

L'ensemble de ces réactions, que je crois inutile de décrire plus au long, démontre que les anhydrides simples ou mixtes possèdent les propriétés des aldéhydes. Par conséquent, nous sommes en droit de conclure que divers acides organiques monobasiques, à l'état concentré, peuvent se comporter comme des alcools-aldéhydes.

Je crois qu'il est utile, pour résumer ce que nous avons dit, d'établir un Tableau comparatif des composés correspondants obtenus avec l'alcool éthylique et l'acide (alcool) acétique.

Je ferai remarquer que le glyoxal et l'acide glyoxylique, que l'on rapporte à la série du glycol, peuvent et doivent aussi se rattacher à l'acide (alcool) acétique, ou bien à son générateur l'aldéhyde vinique. En effet, dans les préparations de ces corps, d'après M. Debus, au moyen de l'alcool et de l'acide azotique, on trouve que dès le commencement de la réaction il se produit de l'aldéhyde ordinaire, de l'acide acétique, que l'on peut séparer encore lorsque la réaction paraît terminée.

L'aldéhyde est le premier terme de l'action oxydante de l'acide azotique sur l'alcool; les autres produits formés en dérivent.

On peut, du reste, dans la préparation de ces corps, remplacer l'alcool par une dissolution aqueuse d'aldéhyde pure; on obtient toujours formation d'acide acétique, de glyoxal, d'acide glyoxylique, d'acide oxalique.... L'acide azotique n'étant pas en excès dans une préparation, on a retiré plus de glyoxal et d'acide glyoxylique que dans une autre où l'acide azotique était en excès. On est autorisé à regarder le glyoxal et l'acide glyoxylique comme dérivant de l'aldéhyde ou de l'acide acétique.

FORMULES EN ÉQUIVALENTS.		FORMULES atomiques.	FORMULES EN ÉQUIVALENTS.		FORMULES atomiques.
Série de l'alcool.			Série de l'acide acétique.		
Éthane	C^4H^4, H^2	CH^3 $\vert$ CH^3	Aldéhyde	$C^4H^2O^2(H^2)$	CH^3 $\vert$ COH
Alcool	$C^4H^4(H^2O^2)$	CH^2-OH $\vert$ CH^3	Acide acétique	$C^4H^2O^2(H^2O^2)$	CH^2-OH $\vert$ COH
Aldéhyde	$C^4H^4(O^2)$	COH $\vert$ CH^3	Glyoxal	$C^4H^2O^2(O^2)$	COH $\vert$ COH
Acide acétique	$C^4H^4(O^4)$	$CO-OH$ $\vert$ CH^3	Acide glyoxylique	$C^4H^2O^2(O^4)$	$CO-OH$ $\vert$ COH
Acide sulfovinique	$C^4H^4(S^2O^8H^2)$	$CH^2-O(SO^2-OH)$ $\vert$ CH^3	Acide sulfacétique	$C^4H^2O^2(S^2O^8H^2)$	$CH^2-O(SO^2-OH)$ $\vert$ COH
Éther chlorhydrique	$C^4H^4(HCl)$	CH^2-Cl $\vert$ CH^3	Chlorure d'acétyle	$C^4H^2O^2(HCl)$	CH^2-Cl $\vert$ COH
Éther acétique	$C^4H^4(C^4H^4O^4)$	$CH^2-O(C^2H^3O)$ $\vert$ CH^3	Anhydride acétique	$C^4H^2O^2(C^4H^4O^4)$	$CH^2-O(C^2H^3O)$ $\vert$ COH
Éther benzoïque	$C^4H^4(C^{14}H^6O^4)$	$CH^2-O(C^7H^5O)$ $\vert$ CH^3	Anhyd. acétobenzoïque.	$C^4H^2O^2(C^{14}H^6O^4)$	$CH^2-O(C^7H^5O)$ $\vert$ COH
Éthyliaque	$C^4H^4(AzH^3)$	CH^2-AzH^2 $\vert$ CH^3	Acétamide	$C^4H^2O^2(AzH^3)$	CH^2-AzH^2 $\vert$ COH

Le glyoxal est diatomique ; il est deux fois aldéhyde par son mode de formation aux dépens d'un alcool-aldéhyde. Ainsi l'on a

Acide (alcool) acétique......	$C^4H^2O^2(H^2O^2)$
Glyoxal....................	$C^4H^2O^2(O^2)$

L'acide glyoxylique, qui se produit encore dans l'action de l'acide azotique sur l'acide acétique, est un acide aldéhyde par son mode de formation aux dépens d'un alcool-aldéhyde.

Acide (alcool) acétique......	$C^4H^2O^2(H^2O^2)$
Acide glyoxylique..........	$C^4H^2O^2(O^4)$

J'ai compris dans ce Tableau l'acétamide, qui possède aussi certains caractères des aldéhydes, sur lesquels je compte revenir.

Suivant les corps que l'on fera réagir sur l'acide acétique, il se comportera : comme un acide, en formant avec les bases des sels les acétates; comme un alcool, en formant avec les acides des éthers les anhydrides.

Nous savons déjà que certains corps peuvent fonctionner de deux manières qui semblent contradictoires. Ainsi l'alumine, le glycocolle, etc., avec les acides se comportent comme les bases, avec les bases se comportent comme les acides.

La fonction chimique d'un corps s'établit par un ensemble de réactions déterminées que donne ce corps ; ce n'est donc pas une propriété absolue, inhérente à la constitution du corps, puisque la fonction chimique peut varier pour certains corps. Mais, parmi les diverses fonctions chimiques qu'un corps présente, il y en a une qui sera plus fréquemment en jeu dans les réactions ordinaires, qui se vérifiera pour ce corps même en dissolution étendue ; on est en droit de la considérer comme dominante, comme principale, et alors on pourra toujours, ainsi qu'on le fait

maintenant, étudier, avec grand avantage, les corps de la Chimie organique en les groupant d'après les fonctions dominantes qu'ils présentent. C'est ainsi que l'on classe les corps à fonction mixte; tous les chimistes rangent l'acide tartrique, par exemple, parmi les acides, bien qu'il présente les propriétés d'un alcool dans certaines réactions.

Il suit de ce que nous avons exposé ci-dessus que, pour certains corps au moins, les formules dites de constitution représentent des formules des réactions; il faudrait, en effet, admettre deux formules de constitution pour l'acide acétique.

ÉTUDE SUR LES ALLIAGES DE PLOMB ET D'ANTIMOINE, ET PARTICULIÈREMENT SUR LES LIQUATIONS ET LES SURSATURATIONS QU'ILS PRÉSENTENT;

PAR M. FR. DE JUSSIEU,
Imprimeur à Autun (Saône-et-Loire).

Le plomb et l'antimoine forment plusieurs alliages, dont les plus employés sont les suivants :

	a.	*b.*	*c.*
Plomb.	86,21	80	75
Antimoine.	13,79	20	25
	100,00	100	100

Ces alliages s'obtiennent en introduisant le régule d'antimoine concassé dans le plomb chauffé au rouge cerise. On agite le mélange, et la combinaison a lieu aussitôt que le régule est fondu.

Pour empêcher l'oxydation, surtout celle de l'antimoine, qui est très-rapide à la température de l'opération, on peut saupoudrer les métaux de charbon de bois pulvérisé

ou jeter dans la cuve un morceau de suif, qui fond et se décompose à la surface du métal liquide, intercepte le contact de l'air et réduit l'oxyde déjà formé.

Solides à la température ordinaire, les alliages de plomb et d'antimoine entrent en fusion à 355 degrés environ. On peut les chauffer jusqu'au rouge sans qu'ils émettent de vapeurs.

Ces alliages sont solubles dans le plomb fondu, qui joue par rapport à eux le rôle de dissolvant, comme l'eau pour le sucre et le sulfure de carbone pour le soufre. Pour le démontrer, il suffit d'introduire un excès de plomb dans l'alliage en fusion ; à quelque point de la cuve que l'on prenne du mélange obtenu, soit à la surface, soit au fond, on reconnaît un mélange identique ; le phénomène de liquation se manifeste toujours ; par conséquent, aucun des métaux ne surnage.

Ces alliages cristallisent dans le système rhomboédrique.

Pour faire cristalliser ces corps, on les dissout dans le plomb fondu et l'on soumet le mélange ainsi formé à un refroidissement brusque. L'alliage dépose ses cristaux ; le phénomène de liquation intervenant, le plomb abandonne les cristaux que l'alliage a formés. On obtient ainsi un amas d'apparence spongieuse dans lequel on reconnaît, à l'aide de la loupe, des cristaux réunis par leurs plans de clivage et leurs arêtes vives.

Les alliages de plomb et d'antimoine sont susceptibles de recevoir les effets de la trempe.

Lorsqu'ils sont précipités liquides dans les moules à clichés typographiques [1], l'abaissement subit de la température a pour effet de donner à la matière une dureté qu'elle n'a pas quand on la refroidit lentement.

---

[1] Voir plus loin l'*appendice* sur la fonte des clichés typographiques.

Cette trempe n'est point uniforme dans toute l'épaisseur des plaques fondues de la sorte. Elle est assez grande à la surface, diminue graduellement et promptement en pénétrant dans l'épaisseur. Au milieu, elle est à peu près nulle. Il est facile de se rendre compte de cet effet en entamant la surface à l'aide d'un ciseau.

Les alliages de plomb et d'antimoine sont très-peu fixes. L'action de la chaleur, et surtout celle de la chaleur prolongée pendant plusieurs heures, les décompose et détermine la formation d'un nouvel alliage plus riche en antimoine que celui qui s'est décomposé. Si l'on emploie l'alliage *a* (ci-dessus) par exemple, la chaleur prolongée déterminera la combinaison de l'alliage *b* ou de l'alliage *c*, ou même d'un autre encore, car ceux dont la composition est donnée plus haut ne sont pas les seuls que forment le plomb et l'antimoine.

Une conséquence de ce phénomène est de mettre en liberté une certaine quantité de plomb, qui se trouve alors en excès dans le métal en fusion. C'est là le motif d'une série de phénomènes de liquation, dont l'étude est d'autant plus intéressante qu'ils constituent souvent un véritable embarras et sont la source d'insuccès nombreux pour les industriels qui manipulent ces alliages.

Nous avons dit que l'action de la chaleur intense ou prolongée décompose les alliages de plomb et d'antimoine. Dans ces conditions, un alliage plus riche en antimoine ayant été formé et une certaine quantité de plomb mise en liberté, il en résulte un mélange dont rien ne trahit la nature à l'œil de l'opérateur. Mais, si l'on en verse dans le moule à clicher, de suite l'aspect grenu et spongieux de la plaque métallique obtenue montre que la composition du métal a subi un changement.

En effet, au moment du refroidissement, l'alliage a

cristallisé le premier, et le plomb, plus fusible et dissolvant, a abandonné les cristaux aussitôt après leur formation. C'est pour ce motif qu'on n'obtient qu'une masse cristalline, et non point un relief de l'empreinte avec un métal homogène et uni.

C'est là le phénomène que les chimistes ont décrit sous le nom de *liquation*. Il se produit avec tous les alliages en général; mais ceux qui nous occupent, en particulier, le reproduisent avec la plus grande facilité.

C'est un grand écueil pour le clicheur. La fonte étant grenue, il faut recommencer la plaque, car seules les surfaces unies donnent une bonne impression.

Pour faire cesser ce phénomène de liquation, il faut ramener l'alliage à sa composition primitive, donc abaisser la température du métal en fusion au degré où l'alliage était plus fixe et qu'il n'aurait pas dû dépasser. Dans ce but, on modère l'ardeur du foyer et l'on introduit dans la cuve un lingot d'alliage solide, pour qu'en fondant il absorbe une partie de la chaleur du métal en liquation.

Or il m'est arrivé souvent d'introduire un lingot assez volumineux, voire du poids approximatif de 5 kilogrammes, dans une cuve qui n'en renfermait pas plus de 60, sans faire cesser le phénomène, qui persistait toujours.

D'autres fois, au contraire, une faible quantité, quelques hectogrammes du métal, suffisaient pour ramener l'alliage à sa composition primitive.

Intrigué par ce résultat, j'ai examiné d'où provenait cette différence, et j'ai constaté que dans le premier cas le lingot d'alliage introduit était encore tout chaud, donc *amorphe*. La matière n'avait pas eu le temps d'abandonner sa chaleur latente de fusion ni de cristalliser par un refroidissement lent.

Dans l'autre cas, au contraire, cette matière, qui, introduite en petite quantité, avait la propriété curieuse de ra-

mener de suite l'alliage à sa composition primitive, était parfaitement refroidie, n'avait pas subi l'action du feu depuis plusieurs jours et, par conséquent, avait pris une texture tout à fait cristalline. Elle servait de noyau d'agglomération, et, aussitôt introduite dans la matière en liquation, cette dernière cristallisait autour d'elle. D'ailleurs, un œil exercé reconnaît facilement qu'un trouble se produit dans la masse en fusion lorsque l'alliage cristallise autour du noyau : on voit la surface se rider, prendre une apparence pâteuse et granulée; sa surface n'a plus le poli d'un métal liquide. Mais, comme la température est élevée, le phénomène de coagulation ne dure qu'un instant; tout redevient liquide sous l'influence du foyer.

Dans les circonstances ci-dessus décrites, on peut obtenir la cessation du phénomène de liquation en modérant l'ardeur du foyer et en agitant le mélange métallique jusqu'à ce qu'un cristal se soit formé ou se soit détaché des bords de la cuve. L'alliage se recompose immédiatement et cristallise autour de ce noyau comme précédemment.

Cette expérience est la première qui m'ait mis sur la voie et conduit à une étude plus complète des phénomènes que je viens de signaler. Cependant, il est plus difficile et plus long d'opérer de cette manière. A la température de l'opération, il est assez difficile de déterminer la formation d'un cristal : il est plus aisé d'introduire un noyau cristallin tout formé.

Ces phénomènes se rapprochent naturellement des sursaturations produites par le sulfate de soude en dissolution dans l'eau. Lorsqu'on introduit un cristal dans la liqueur sursaturée, la masse se coagule autour du noyau cristallin. Dans le métal liquide, il y a réduction de l'alliage surantimonieux et recomposition de l'alliage primitif autour du noyau introduit.

Ces deux phénomènes, distincts en apparence, n'en forment qu'un seul en réalité. En effet, si le sulfate de soude se dissout dans l'eau, c'est qu'il y a attraction moléculaire entre le sel et l'eau, affinité du liquide pour le sulfate dont le résultat est la formation d'un hydrate, véritable combinaison des deux corps. C'est en vertu de cette attraction moléculaire que la dissolution sursaturée se maintient liquide à une température où, dans les circonstances ordinaires, le sel ne se dissoudrait pas. Lorsqu'on y introduit un noyau cristallin, l'hydrate se décompose et le sel devenu libre peut cristalliser.

C'est exactement ce qui se passe dans les phénomènes de liquation que nous avons étudiés. Il y a combinaison de tout l'antimoine de l'alliage avec une moins grande quantité de plomb, une certaine portion de ce dernier métal mise en liberté, puis, par l'introduction du noyau cristallin, réduction de l'alliage surantimonieux formé et recomposition du premier. La seule différence sensible, c'est qu'à la température de l'opération sur les alliages le métal reste liquide, tandis que le sulfate de soude redevient solide à la température où les sursaturations ont été observées.

Cette étude est une nouvelle preuve de l'influence qu'exerce, dans les phénomènes chimiques, l'intervention des phénomènes physiques.

Pour faciliter l'intelligence de cette étude, nous croyons utile de donner en appendice une notion sommaire de la fabrication des clichés typographiques, afin d'initier le lecteur aux manipulations dont nous avons parlé.

On appelle *cliché* une plaque de métal d'imprimerie qui, sous une plus mince épaisseur que le caractère mobile, reproduit une page d'un ouvrage dont on désire conserver la composition pour des éditions successives.

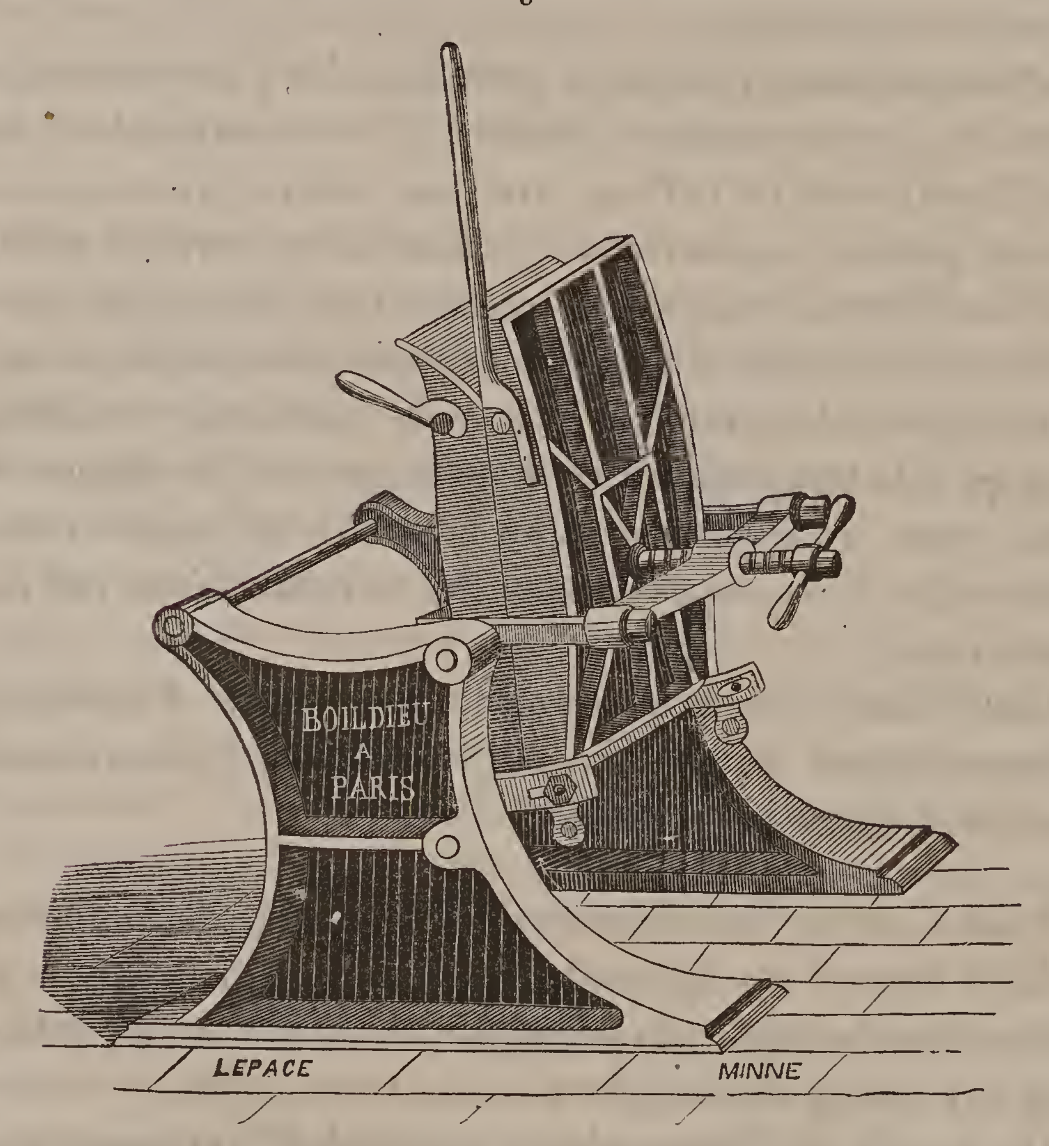
Pour obtenir ces clichés, on prépare la composition

comme si l'ouvrage devait être imprimé, puis on fait une empreinte en creux des pages à reproduire, au moyen d'un carton qui est malléable à l'état humide et reprend sa cohésion après le séchage.

Cette empreinte est introduite dans un moule formé de deux plaques de fonte planes, séparées l'une de l'autre par une réglette recourbée deux fois à angle droit et qui donne l'épaisseur du cliché; elles sont reliées ensemble au moyen d'une vis de pression (*fig.* 1).



Fig. 1.



On verse l'alliage liquide à l'aide d'une poche. Après refroidissement, on enlève l'empreinte de carton, et le métal reproduit en relief le texte qu'on doit imprimer.

SUR LES LOIS DE LA DISPERSION DES RAYONS CALORIFIQUES OBSCURS ET LA MESURE DE LEURS LONGUEURS D'ONDE;

PAR M. MOUTON.

PREMIER MÉMOIRE.

INTRODUCTION.

Herschell, en 1800 (1), montra que la chaleur rayonnante, comme la lumière, est dispersée par un prisme; il reconnut, de plus, qu'étudié au point de vue calorifique le spectre d'un rayon solaire fourni par un prisme de verre s'étend, du côté du rouge, bien au delà des limites accessibles à notre œil. On peut diviser en deux groupes les travaux nombreux, surtout depuis l'invention de Nobili et Melloni, dont cette expérience célèbre fut le point de départ.

Dans le premier, les expérimentateurs, en dehors de toute hypothèse sur la nature même des radiations lumineuses ou obscures, cherchent à déterminer soit la position du maximum calorifique et sa dépendance de la substance et de l'épaisseur du prisme (2), soit les lois d'absorption et de transmission propres aux différentes zones du spectre (3),

---

(1) HERSCHEL, *Transactions philosophiques*, 1800.

(2) *Voir* entre autres : SEEBECK, *Schweigger's Jahrbuch der Chemie und Physik*, t. XIII. — MELLONI, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLVIII, p. 385 (1831); t. LIII, p. 1 (1833); t. LX, p. 418 (1835).

(3) MASSON et JAMIN, *Mémoire sur la transmissibilité de la chaleur*. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXI, p. 14; 1851). — FRANZ, *Untersuchen über die Diathermansie einiger gefärbten Flussigkeiten* (*Poggendorff's Annalen*, t. CI; 1857). On trouvera, pages 58 et suivantes, dans ce Mémoire, un résumé des recherches et discussions sur ces sujets. — P. DESAINS et AYMONET, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXI, p. 423.

soit enfin la répartition calorifique particulière des diverses sources ([1]).

Dans le second groupe se rangent les recherches non moins nombreuses qui ont accompagné parallèlement les brillantes découvertes faites depuis le commencement de ce siècle dans la science de l'Optique. Le présent travail prend son point d'appui sur les résultats fournis par les études de cette catégorie, dont, pour ce motif, je demande la permission d'esquisser l'histoire.

Bérard montre, en 1813, que les rayons de chaleur solaire se polarisent par réflexion sur le verre et subissent la double réfraction. En 1834, Forbes découvre l'action des tourmalines et des piles de mica ([2]), Melloni et Biot, la rotation du plan de polarisation par le quartz ([3]), Wartmann par l'action magnétique ([4]). En 1847, MM. Fizeau et Foucault ([5]) produisent des phénomènes d'interférence calorifique par les miroirs, par la diffraction; puis, faisant une nouvelle application de la belle méthode d'analyse dont l'année d'avant ils avaient doté l'Optique ([6]), ils con-

---

([1]) P. Desains, *Leçons de Physique*, t. II, p. 641 et suiv.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. II, p. 194; 1836.

([3]) *Archives des Sciences physiques et naturelles*, t. I, p. 417; 1846.

([4]) Fizeau et Foucault, *Recherches sur les interférences calorifiques* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXV, p. 447; 1847). Le Mémoire complet, dont les *Comptes rendus* ne donnent qu'un extrait, a été récemment publié en son entier dans les Œuvres de L. Foucault (Gauthier-Villars), rassemblées par M. Gariel, et dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XV, p. 363.

([5]) Muller, *Untersuchungen über die thermischen Wirkungen der Sonnenspectrums* (*Poggendorff's Annalen*, t. CV, p. 337; 1858). — P. Desains, *Recherches sur les spectres calorifiques* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 985; 1870). — Lamansky, *Untersuchungen über das Wärmespectrum des Sonnens und Kalklichtes* (*Poggendorff's Annalen*, t. CXLVI, p. 200; 1872).

([6]) Fizeau et Foucault, *Sur le phénomène des interférences entre deux rayons de lumière dans le cas de grandes différences de marche* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVI et t. XXX).

statent d'une part la coïncidence dans le spectre lumineux, d'autre part la continuation dans le spectre infra-rouge des bandes brillantes et obscures produites soit par une lame cristalline, soit par un quartz perpendiculaire placé entre deux polariseurs. Cette même année et les années suivantes, paraissent en Allemagne les travaux de M. Knoblauch [1], en France ceux de MM. de la Provostaye et P. Desains, dans lesquels sont étudiées sur la chaleur rayonnante, et toujours avec succès, les différentes propriétés de la lumière.

MM. de la Provostaye et P. Desains établissent dans un premier Mémoire [2] : 1° que les deux faisceaux calorifiques émergeant d'un spath sont complétement polarisés, l'un dans la section principale, l'autre dans la section perpendiculaire; 2° que la chaleur polarisée suit la loi de Malus; 3° ils étudient les variations d'intensité de la chaleur ainsi polarisée dans sa réflexion sur le verre sous différentes incidences et montrent la concordance des résultats avec ce que fourniraient les formules de Fresnel; 4° enfin ils constatent « qu'il y a la plus parfaite ressemblance entre les phénomènes que présentent, en se réfléchissant sur les métaux polis, la lumière et la chaleur polarisées » [3].

Dans un second Mémoire [4], ils établissent d'une façon définitive et mesurent la rotation, entrevue par Wartmann, du plan de polarisation de la chaleur produite par le magnétisme.

En 1850 [5], ils étudient complétement, à l'aide des formules de Fresnel, l'action polarisante des piles de glace, et

---

(1) Voir *Forschritte der Physik für* 1847 *und* 1859.

(2) De la Provostaye et P. Desains, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVII, p. 109; 1849.

(3) De la Provostaye et P. Desains, *loc. cit.*, p. 113.

(4) De la Provostaye et P. Desains, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVII, p. 232.

(5) De la Provostaye et P. Desains, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXX, p. 159; 1850.

retrouvent entre les intensités calorifiques les relations que la théorie leur avait assignées. Ils constatent (¹) le pouvoir rotatoire pour la chaleur de l'essence de térébenthine et des dissolutions sucrées, et en mesurent les lois.

Enfin, ils étudient de nouveau les phénomènes de la réflexion sur des rayons solaires rendus homogènes par la dispersion (²), et, rapprochant leurs résultats de ceux que leur avaient fournis des sources à température plus basse, ils sont amenés à conclure que ceux-ci sont « analogues ou identiques aux moins réfrangibles de ceux qui composent la partie obscure du spectre solaire ».

Reprenant la rotation du quartz en opérant sur de la chaleur prismatique soit du Soleil (³), soit de la lampe Bourbouze (⁴), M. Desains a mesuré la rotation jusque sur des rayons symétriques du bleu et du violet par rapport au rouge extrême, et a constaté sa décroissance constante à mesure qu'on s'éloigne du rouge.

Enfin, au moyen de piles de sel gemme, il a pu polariser en quantité connue les rayons de chaleur émanant d'une source à 300 degrés environ et qui ne traversent plus le verre; il a étudié les lois de leur réflexion sur le sel gemme et les a trouvées conformes à celles de Fresnel relatives à la lumière et le verre. Le verre, au contraire, se montrait vis-à-vis d'eux analogue à un métal, et les intensités ont pu se traduire, pour la chaleur polarisée dans le plan d'incidence, par l'introduction d'un indice plus grand dans les formules de Fresnel, et pour la chaleur polarisée

---

(¹) De la Provostaye et P. Desains, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXX, p. 267.

(²) De la Provostaye et P. Desains, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXX, p. 276.

(³) P. Desains, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXII, p. 1277; 1866.

(⁴) *Ibid.*, t. LXXXIV, p. 1056; 1877.

dans l'azimut rectangulaire par un terme analogue à celui de Cauchy ([1]).

Je me suis, pour ma part, sous la bienveillante direction de M. Desains, familiarisé avec ce genre de recherches en étudiant, comme M. Jamin l'avait fait pour les rayons lumineux ([2]), les modifications apportées par la réflexion métallique aux rayons obscurs polarisés en dehors des azimuts principaux ([3]), et j'ai constaté que les quantités qui définissent la position et la forme de la trajectoire elliptique résultante continuent au delà du rouge, et suivant les mêmes lois que dans les parties lumineuses, à se modifier avec la réfrangibilité des rayons employés.

De tous ces travaux il est difficile de ne pas tirer la conclusion suivante, dont j'emprunte les termes au Mémoire déjà cité que M. Fizeau vient de faire connaître : « .... Le spectre calorifique doit être considéré comme composé de rayons simples inégalement calorifiques, les uns visibles, les autres invisibles, et doués chacun d'une longueur d'ondulation particulière et d'autant plus grande que la réfrangibilité est moindre. Ceux qui sont visibles constituent le spectre lumineux et ont pour longueur d'ondulation les longueurs mesurées; pour ceux qui sont invisibles, les longueurs sont plus grandes encore que celles des rayons rouges et d'autant plus que l'on considère un point plus éloigné de ces derniers ([4]). »

Cette conclusion entraîne une importante conséquence pratique : c'est qu'on peut légitimement, comme on l'a

---

([1]) P. Desains, *Étude sur les piles de sel gemme et sur leur emploi dans les recherches relatives aux rayonnements obscurs* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVI, p. 1246; 1868).

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIX, XXII et XXIX.

([3]) L. Mouton, *Sur la réflexion métallique des rayons calorifiques obscurs polarisés* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIII, p. 229; 1878).

([4]) *Annales de Chimie et de Physique*, *loc. cit.*, p. 393.

déjà fait pour les rayons ultra-violets ([1]), appliquer les radiations purement calorifiques à l'établissement ou à la vérification des théories optiques, ou, pour mieux dire, à l'étude des mouvements vibratoires transversaux de l'éther.

Le présent travail a pour objet l'estimation des longueurs d'onde des radiations calorifiques obscures qui traversent le verre et l'étude des lois de leur dispersion dans différentes substances.

Dans un premier Mémoire, j'exposerai la méthode et les procédés d'expérimentation à l'aide desquels j'ai pu produire dans le spectre obscur des bandes de longueur d'onde sûrement connue; j'ai intitulé le Chapitre qui lui sert de conclusion : *Graduation du spectroscope calorifique*. En s'appuyant sur les résultats que j'ai obtenus, et sans avoir besoin de recommencer les longues et nombreuses séries de mesures qui les ont fournis, on pourra, en effet, graduer en longueurs d'ondulation tout appareil spectroscopique destiné à l'étude des radiations obscures; les longueurs d'onde fournies par cette graduation seront exactes à environ $\frac{1}{100}$ de leur valeur. Ne serait-ce qu'au point de vue de la comparaison des résultats obtenus dans des recherches d'ordre quelconque faites par divers expérimentateurs, une telle graduation ne serait pas, je crois, sans quelque utilité.

M. Fizeau, dans une Note lue à la Société philomathique le 11 décembre 1847 ([2]), a le premier cherché à déduire les longueurs d'onde des rayons calorifiques obscurs de la considération des bandes d'interférence que Foucault et lui avaient constatées dans le travail cité plus haut.

([1]) Mascart, *Note sur les formules de dispersion* (*Annales de l'École Normale*, 1re série, t. I, p. 263; 1864). — Ketteler, *Ueber den Einfluss der ponderabeln Molekuln auf die Dispersion des Lichtes*, etc. (*Poggendorff's Annalen*, t. CXL, p. 1; 1870).

([2]) *Comptes rendus de la Société philomathique;* 1847. — Journal *l'Institut*, n° 729, p. 416. — *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XV, p. 394.

Seulement, comme le fait remarquer M. Fizeau, « il entre dans le calcul un élément qui présente de l'incertitude : c'est la dispersion de double réfraction ([1]) » de la lame biréfringente.

C'est la méthode de M. Fizeau que j'ai employée ; je me suis proposé seulement d'écarter la cause d'incertitude signalée par lui. Dans ce but j'ai substitué, on verra pourquoi, le quartz au gypse dont il s'était servi, et c'est, à proprement parler, la dispersion de double réfraction du quartz pour les rayons calorifiques obscurs le traversant qui sera déterminée dans ce premier Mémoire.

Je vais donner un résumé des opérations qui permettra d'en mieux suivre le détail.

Si entre deux nicols parallèles on place normalement au faisceau une lame de quartz taillée parallèlement à son axe et de façon que sa section principale soit à 45 degrés de celles des nicols, la différence de phase entre les deux composantes interférentes d'un rayon de longueur d'onde λ aura pour expression $\frac{e(n'-n)}{\lambda}$, e étant l'épaisseur de la lame, n' et n les deux indices du quartz correspondant à la longueur d'onde λ. A tous les points du spectre où cette expression sera de la forme $\frac{2k+1}{2}$, k étant un nombre entier quelconque, se trouvera le centre d'une bande noire. Nous ne voulons rien savoir *a priori* sur la forme de la fonction qui lie $n'-n$ à λ dans les radiations obscures ; néanmoins, comme dans le spectre lumineux $\frac{n'-n}{\lambda}$ décroît quand λ croît, nous pouvons au moins admettre que cette décroissance continue quand on franchit le rouge, et, dans tous les cas, si à une certaine distance $\frac{n'-n}{\lambda}$ venait à

([1]) *Annales de Chimie et de Physique, loc. cit.*, p. 395.

croître, il y aurait là un passage par un minimum dont la disposition des bandes ne saurait manquer de nous avertir. Portons maintenant notre attention sur la dernière bande noire visible du côté du rouge; par une méthode optique que j'indiquerai, j'ai pu déterminer très-exactement la longueur d'onde λ et le nombre de forme $\frac{2k+1}{2}$ correspondant à cette bande, ainsi que l'épaisseur de la lame cristalline. Soit, par exemple, $\frac{7}{2}$ ce nombre. Il en résulte que nous devons attendre au plus trois bandes obscures froides correspondant aux différences de phase $\frac{5}{2}$, $\frac{3}{2}$ et $\frac{1}{2}$.

Le dispositif de prismes qui produisait le spectre me permettait, comme on le verra, de déterminer constamment, avec quatre chiffres décimaux exacts, l'indice par rapport à la substance de ces prismes de la ligne du spectre qui tombait sur la pile. Imaginons ces prismes en quartz dont l'arête soit parallèle à l'axe de cristallisation, et soit cette arête verticale. Si les sections principales des deux nicols polariseur et analyseur sont verticales, le spectre sera fourni par les rayons réfractés extraordinairement, et j'obtiendrai ainsi les indices extraordinaires correspondant dans le quartz aux bandes dont il vient d'être question; les sections principales des nicols placées horizontales, j'aurai le spectre et par suite les indices ordinaires de ces mêmes bandes : dans l'équation $\frac{e(n'-n)}{\lambda} = \frac{2k+1}{2}$, tout sera donc connu, excepté λ. On voit comment l'emploi de tels prismes devait me faire rejeter le gypse et ne me laissait le choix qu'entre le quartz et le spath. La grandeur de la double réfraction du spath aurait nécessité, pour que les bandes fussent suffisamment espacées, des lames d'une minceur impossible à réaliser.

Ce premier Mémoire sera divisé en trois Parties : la première contiendra l'étude optique des lames cristallines employées; dans la seconde je décrirai le dispositif expé-

rimental au moyen duquel je produisais les spectres et mesurais les indices des radiations frappant la pile; la troisième Partie fournira les résultats mentionnés relatifs au quartz, et leur application à la graduation en longueurs d'onde d'un spectroscope calorifique.

PREMIÈRE PARTIE.

ÉTUDE OPTIQUE DES LAMES CRISTALLINES PARALLÈLES A L'AXE.

Si e désigne l'épaisseur d'une lame cristalline taillée parallèlement à son axe, n' et n les deux indices fonctions de λ de la substance dont elle est formée, les effets optiques qu'elle produit sur un faisceau polarisé la traversant normalement dépendent du nombre $\frac{e(n'-n)}{\lambda}$, dont la valeur est fonction de celle de λ.

La détermination des diverses valeurs de ce nombre ne serait, comme on le voit, qu'une question de calcul si l'on connaissait l'épaisseur e de la lame, mesurée avec la même unité que les longueurs d'onde, et que l'on possédât un Tableau des deux indices de la substance pour toutes les longueurs d'onde ou tout au moins pour un nombre suffisant d'entre elles, les principales raies de Fraunhofer par exemple. Mais, outre que cette dernière condition n'est réalisée que pour un nombre assez restreint de cristaux, la minceur des lames, le plus souvent collées alors sur une plaque de glace, rend la première opération impraticable ou bien peu sûre. Les opticiens se servent en ce cas des couleurs que donne la lame dans la lumière polarisée et de l'échelle chromatique de Newton. Ce procédé n'est, comme on le sait, qu'une approximation. Le terme qui définit la couleur en un point d'une lame d'air d'épaisseur d des anneaux réfléchis de Newton est $\Sigma \sin^2 \pi \frac{2d}{\lambda} \alpha$, dans lequel α désigne la fraction de lumière de couleur λ qui se trouve

dans la lumière employée et la somme devant être étendue à tout le spectre ; la couleur, dans le cas de la polarisation chromatique parallèle d'une lame cristalline, est définie par $\Sigma \sin^2 \pi \frac{e(n'-n)}{\lambda} \alpha$.

Comme $n'-n$ est fonction de λ, ces deux intégrales ne sauraient être comparées ; mais, si l'on admet que $n'-n$ conserve la valeur constante qu'il a vers le jaune vif du spectre, les deux intégrales auront tous leurs éléments égaux si l'on a $e(n'-n) = 2d$ (¹). Les couleurs seront donc les mêmes dans les deux cas, et réciproquement, si les couleurs sont identiques, c'est que l'égalité précédente sera satisfaite. L'effet de cette approximation est d'autant plus sensible que la lame est plus épaisse et d'une plus grande dispersion de biréfringence. Une des lames de quartz dont il sera question tout à l'heure donne entre les nicols croisés d'un appareil polarisant une teinte rouge chair ; par les procédés d'inclinaison connus, ou plus simplement par l'emploi d'un compensateur de Babinet ou d'un quartz concave de Biot, on s'assure aisément que cette teinte est du quatrième ordre ; elle correspond, d'après le Tableau de Quincke (²), à une épaisseur d'air $d = 0^{mm},001024$; comme $n'-n$ égale sensiblement 0,00916 (³), on en conclut $e = \frac{0^{mm},001024 \times 2}{0,00916}$ ou $0^{mm},224$, nombre sensiblement trop faible, comme on le verra.

Remarquons encore que, l'épaisseur étant connue ainsi que les valeurs de $n'-n$ pour les principales raies de Fraunhofer par exemple, nous pouvons bien déterminer le

---

(¹) *Voir* BIOT, *Traité de Physique théorique et expérimentale*, t. IV, p. 342 et suiv. — BILLET, *Traité d'Optique physique*, t. I, p. 46.

(²) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXIX, p. 180.

(³) M. BILLET (*loc. cit.*, p. 492) prend $\frac{1}{110}$. D'après les indices fournis par M. Mascart, $n'-n$ est égal à 0,00915 pour la raie D et 0,00918 pour la raie E.

nombre $\frac{e(n'-n)}{\lambda}$ correspondant à chacune de ces raies; mais ce n'est que par des interpolations qu'il nous est possible de savoir pour quelles valeurs de λ ce nombre est entier, par exemple, ou prend une valeur déterminée non comprise dans les précédentes.

Dans leur Mémoire déjà cité (¹) sur le phénomène des interférences dans le cas de grandes différences de marche, MM. Fizeau et Foucault ont indiqué un procédé pour obtenir les diverses valeurs entières de ce nombre $\frac{e(n'-n)}{\lambda}$. Malheureusement il exige, pour fournir l'une de ces valeurs servant de point de départ, un dispositif expérimental le plus souvent impraticable, qui permettrait, comme dans le compensateur à teintes plates de Soleil par exemple, d'annuler d'une façon continue l'épaisseur e primitive.

Le procédé que j'ai employé repose : 1° sur l'emploi d'un réseau connu au lieu d'un prisme dans la méthode aujourd'hui classique exposée par MM. Fizeau et Foucault dans le Mémoire que je viens de rappeler (²); 2° sur l'usage d'un développement en série liant $n'-n$ à la longueur d'onde.

J'appelle *réseau connu* un réseau dont on aura déterminé la distance entre deux traits consécutifs par la condition que la longueur d'onde de la raie D, la moins réfrangible, soit égale au chiffre de Fraunhofer, adopté par M. Mascart (³) : $0^{\mu},5888$ (μ désignera toujours à l'avenir le millième de millimètre). L'unité de longueur se trouve

---

(¹) *Loc. cit.*, p. 146.

(²) Cette substitution a été faite pour la première fois, à ma connaissance, par M. Stefan, dans une étude sur le pouvoir rotatoire du quartz, dans les *Sitzungsberichte der Wiener Akademie*, t. L, p. 138.

(³) MASCART, *Recherches sur la détermination des longueurs d'onde* (*Annales de l'École Normale*, 1re série, t. I, p. 258).

être ainsi le millimètre de Fraunhofer, ou, mieux, tout est rapporté à la longueur d'onde invariable de cette raie D. Le réseau que j'ai employé était de MM. Brünner frères; les spectres y sont très-beaux et très-nets. Je le plaçais sur la plate-forme du goniomètre bien connu des mêmes constructeurs, et dont le vernier donne les 10 et au besoin les 5 secondes. En déterminant les doubles angles d'écart de la raie D dans les quatre premiers spectres successifs, et résolvant par rapport à ρ l'équation $\rho \sin \delta = n.0,0005888$, dans laquelle δ est l'écart pour un spectre d'ordre n, j'ai obtenu pour ρ la valeur $\frac{1}{178}$ de millimètre. Tout phénomène de bande produit dans le spectre aura maintenant sa longueur d'onde déterminée en millimètres de Fraunhofer par la mesure de son angle d'écart.

Grâce aux nombreuses déterminations de longueur d'onde aujourd'hui effectuées, on peut arriver au même résultat par l'emploi d'un spectroscope gradué à l'avance à l'aide de ces longueurs d'onde; ayant pu faire toutes mes mesures au soleil, je n'ai pas employé ce procédé, dont l'avantage serait de donner plus de lumière et pour lequel la lampe Drummond serait grandement suffisante. Par l'un ou l'autre procédé le résultat serait atteint, c'est-à-dire la connaissance immédiate de la longueur d'onde où se produit une bande dans le spectre.

J'ai parlé en second lieu de l'emploi des formules de dispersion. Ce n'est point ici le lieu de rappeler toutes les discussions théoriques ou pratiques auxquelles la valeur relative des diverses formules proposées a donné lieu. Le Mémoire qui suivra celui-ci sera consacré à cette question, et cet historique y trouvera plus naturellement sa place.

Je dirai seulement, et cette raison tout empirique suffit au cas présent, que, si l'on développe la différence des indices du quartz de B à G selon la formule simplifiée de Cauchy $n' - n = \alpha + \frac{\beta}{\lambda^2}$, en ne prenant même que deux con-

stantes α et β, on trouve avec l'expérience une concordance certainement en rapport avec les erreurs d'observation.

Les deux constantes ont été déterminées par la méthode des moindres carrés, avec les nombres de M. Mascart ([1]), pour les six raies de B à G. J'ai trouvé

$$\alpha = 0{,}0088205,$$
$$\beta = 0{,}0001093.$$

Le Tableau suivant présente la comparaison avec les indices expérimentaux.

Raies.	$n' - n$ observés.	$n' - n$ calculés.	Différences calc.-observ.	Différences Mascart-Rudberg.
B......	0,00903	0,00905	+ 0,00002	+ 0,00003
C.......	0,00907	0,00907	0,00000	+ 0,00003
D.......	0,00915	0,00914	— 0,00001	+ 0,00005
E.......	0,00918	0,00921	+ 0,00003	— 0,00002
F.......	0,00931	0,00928	— 0,00003	+ 0,00002
G.......	0,00943	0,00941	— 0,00002	+ 0,00003

Si l'on regarde les deux dernières colonnes de ce Tableau, on voit que les différences entre les valeurs calculées et les valeurs observées de $n' - n$ sont absolument de même ordre que celles qui existent entre les nombres fournis par deux observateurs également dignes de confiance ([2]). Nous pouvons donc dire, en dehors de toute idée théorique et en nous limitant scrupuleusement au spectre lumineux, que la substitution à la fonction vraie inconnue qui lie dans le quartz $n' - n$ à λ de la relation $n' - n = \alpha + \frac{\beta}{\lambda^2}$, où α et β ont les valeurs ci-dessus, ne nous fait pas commettre une erreur de plus de $\frac{1}{300}$ de la valeur de $n' - n$.

([1]) MASCART, *Recherches sur le spectre solaire ultra-violet* (*Annales de l'École Normale*, 1re série, t. I, p. 238).

([2]) RÜDBERG, *Sur la réfraction des rayons différemment colorés dans des cristaux à un et à deux axes optiques* (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLVIII, p. 232).

Cela posé, plaçons une lame de quartz d'épaisseur inconnue entre un polariseur et un analyseur à angle droit, je suppose, et la lame à 45 degrés, le tout en avant de la fente du goniomètre armé de son réseau; faisons traverser le système par un filet solaire, et observons le premier spectre, par exemple. Admettons que la lame soit d'épaisseur telle qu'au moins deux bandes noires soient bien nettement accusées dans les parties brillantes du spectre [1]. Pour chacune d'elles, l'expression $\frac{e(n'-n)}{\lambda}$ est un nombre entier. Soit k ce nombre pour la bande la moins diffractée : il sera $k-1$ pour la suivante; δ_1 et δ_2 étant les écarts correspondant à ces bandes, nous avons les deux relations

$$e\left(\frac{\alpha}{\rho\sin\delta_1}+\frac{\beta}{\rho^3\sin^3\delta_1}\right)=k,$$

$$e\left(\frac{\alpha}{\rho\sin\delta_2}+\frac{\beta}{\rho^3\sin^3\delta_2}\right)=k-1.$$

En les divisant membre à membre,

$$\frac{k}{k-1}=\frac{\dfrac{\alpha}{\rho\sin\delta_1}+\dfrac{\beta}{\rho^3\sin^3\delta_1}}{\dfrac{\alpha}{\rho\sin\delta_2}+\dfrac{\beta}{\rho^3\sin^3\delta_2}}=\mathrm{A},$$

relation dans laquelle la valeur A toute connue du second membre ne peut avoir été altérée par l'emploi de la formule de dispersion de $\frac{1}{100}$ de sa valeur; par suite, la valeur $k=\frac{\mathrm{A}}{\mathrm{A}-1}$ que nous en tirons devra, tant que k ne sera pas bien grand, être très-voisine d'un nombre entier, et ce nombre entier sera la valeur certaine de k.

---

(1) Voir, sur la largeur de la fente, le grossissement de l'oculaire, etc., les précautions, applicables ici, indiquées par M. Gernez pour assurer la précision des pointés [*Recherches sur le pouvoir rotatoire des liquides actifs et de leurs vapeurs* (*Annales de l'École Normale*, 1re série, t. I, p. 12 et 13)].

Voici un exemple du calcul avec la lame n° 3 dont j'ai déjà parlé.

Elle fournit dans le spectre, avec nicols croisés, deux bandes se pointant très-bien. J'ai trouvé $\delta_1 = 4°42'30''$, $\delta_2 = 5°47'$. On se rappelle que $\rho = \frac{1^{mm}}{178}$.

Ces nombres donnent A = 1,2539, d'où $k = 4,938$; d'où je conclus que $k = 5$. Ainsi la lame est de cinq ondes pour la longueur d'onde $\lambda_1 = \rho \sin\delta_1$, c'est-à-dire $0^{\mu},4609$; elle est de quatre ondes pour la longueur d'onde $\lambda_2 = \rho \sin\delta_2$ ou $0^{\mu},5658$. Celle-ci est bien, en effet, à peu près la longueur moyenne qu'on appelle *longueur d'onde du blanc* dans l'emploi de la méthode des couleurs de Biot; aussi M. Laurent avait désigné cette lame sous le nom de *lame quatre ondes*.

Enfin, si au moyen de chacune des deux équations

$$e\left(\frac{\alpha}{\rho \sin\delta_1} + \frac{\beta}{\rho^3 \sin^3\delta_1}\right) = 5,$$

$$e\left(\frac{\alpha}{\rho \sin\delta_2} + \frac{\beta}{\rho^3 \sin^3\delta_2}\right) = 4,$$

où maintenant tout est connu excepté l'épaisseur e, nous calculons cette épaisseur, la première donne $e = 246^{\mu},9$, la seconde $e = 247^{\mu},1$.

J'ai recommencé et fait recommencer la même étude avec un autre réseau de MM. Brünner, dont le nombre des traits, déterminé comme précédemment, est 100,3 par millimètre de Fraunhofer. Les épaisseurs trouvées ont été 246,54 et 247,71. La moyenne de ces quatre nombres est 247,08. Je crois qu'on peut adopter 247^{μ} avec certitude d'une erreur moindre que $\frac{1}{200}$. On se rappelle que la méthode des couleurs avait donné 224^{μ}.

Il est aisé de voir que, tandis que la méthode de Biot ne réussit qu'avec des lames d'épaisseur inférieure à une certaine limite, le procédé qui précède, au contraire, n'est

applicable qu'à des lames d'épaisseur supérieure à une limite déterminée; mais, de même que Biot étendait la méthode des couleurs à des lames trop épaisses pour en donner seules, en les croisant avec une lame connue de même substance ([1]) on peut étendre le procédé précédent à des lames trop minces, en y adjoignant parallèlement une lame semblable déjà étudiée. Ainsi, la lame qui sera désignée plus loin sous le n° 2, placée seule entre les nicols croisés, ne donnait qu'une bande se pointant bien nettement. Associée parallèlement à la lame n° 3, on avait entre autres deux belles bandes dans les parties bien brillantes du spectre. Il s'ensuivait pour l'épaisseur totale 428^{μ}, d'où $428 - 247 = 181^{\mu}$ pour le n° 2 seul. Le calcul des longueurs d'onde correspondantes indique de plus que la lame est de trois ondes pour la partie du spectre où se trouve la belle bande qu'elle fournit quand elle est seule. J'ai alors pointé cette bande, à laquelle j'ai assigné trois ondes, et l'épaisseur obtenue a été de $181^{\mu},4$.

Comme on a autant d'équations que de bandes, on peut, dans le cas de lames assez épaisses, former plusieurs couples ou pointer deux bandes distantes de 1, 2, 3, ...

Enfin, au lieu de croiser les nicols, on peut les mettre parallèles. Les nombres auxquels correspondent les bandes sont alors de la forme $\frac{2k+1}{2}$, où k est un nombre entier. On a par là une nouvelle série de mesures qui avaient pour mon sujet une importance spéciale, en ce qu'elles me donnaient immédiatement l'ordre de la dernière bande noire visible dans la disposition même où seront faites les mesures calorifiques. Ainsi, la dernière bande noire visible du côté rouge de la lame n° 3 qui précède correspondait alors à $\frac{7}{2}$ et à une longueur d'onde $0^{\mu},6348$.

Le même emploi des formules de dispersion permet de

([1]) Biot, *Traité de Physique théorique et expérimentale*, t. IV, p. 411 et suiv.

résoudre la question suivante : *Calculer la longueur d'onde pour laquelle l'expression* $\frac{e(n'-n)}{\lambda}$ *prend une valeur déterminée* φ. On a alors à résoudre l'équation du troisième degré en $\frac{1}{\lambda}$

$$\frac{e\alpha}{\lambda}+\frac{e\beta}{\lambda^3}=\varphi.$$

Cette équation est de la forme à laquelle s'appliquent immédiatement les formules de Cardan. Si l'on y remplace α et β par les valeurs correspondant au quartz, où β est positif, l'équation a une racine réelle seulement. En la résolvant, par exemple, pour $\varphi=\frac{9}{2}$, on trouve

$$\lambda=0^{\mu},5084;$$

les pointés directs des bandes avec nicols parallèles ont donné pour cette bande 0,5079. Pour $\varphi=\frac{7}{2}$, on a

$$\lambda=0^{\mu},635;$$

enfin, pour $\varphi=\frac{5}{2}$, elle fournit $\lambda=0^{\mu},887$, qui n'a plus de sens, puisque nous ne sommes certains du développement de Cauchy que dans l'étendue du spectre lumineux, mais qui dans tous les cas nous assure que la bande $\frac{7}{2}$ est bien la dernière du spectre lumineux dans le cas des nicols parallèles.

Bien que cela sorte du sujet de ce Mémoire, il ne paraîtra peut-être pas sans intérêt que j'indique sommairement ici deux applications qui me semblent pouvoir être faites de la méthode que je viens d'exposer.

La première, conséquence de la précédente, serait la comparaison du pas de la vis d'un sphéromètre au millimètre de Fraunhofer, ou, si l'on aime mieux, à la longueur d'onde de la raie D_1 (1). Il y a là, comme on le voit, en

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 12 mai 1879.

lisant entre autres les travaux de MM. Mascart [1], Van der Willigen [2], Sainte-Claire Deville et Mascart [3], une question aussi délicate qu'importante, et je n'ai pas la compétence nécessaire pour juger des qualités ou des défauts de telle méthode qui semble pouvoir conduire à sa solution. C'est donc sans aucune espèce de prétention que je vais rapporter les résultats que m'a fournis mon procédé. Une lame de quartz parallèle, mesurée à un sphéromètre de Cauchois du laboratoire, indique une épaisseur de $1^{mm},002$. La plaçant dans le système polariseur, j'y ai pointé sans trop de soin sept bandes dans le cas des nicols croisés, deux pour vérification dans le cas des nicols parallèles. Le nombre k, se rapportant dans le premier cas à la bande la plus diffractée, a été trouvé 14,1, d'où 14. En calculant les épaisseurs fournies par les neuf bandes pointées, d'abord au moyen de la formule aux deux constantes de Cauchy, j'ai trouvé les valeurs suivantes : $982^{\mu},73$; 985,43; 983,72; 984,30; 984,88; 984,97; 985,51 pour les bandes des nicols croisés, 982,96; 984,90 pour celles des nicols parallèles. Cet accroissement continu de l'épaisseur à mesure qu'elle s'obtient par les bandes de moins en moins diffractées m'a fait penser qu'il y avait là une cause constante qui ne pouvait être que l'insuffisance des deux termes de cette formule. Prenant alors pour abscisses les longueurs d'onde, pour ordonnées les valeurs de $n' - n$ de M. Mascart, et mesurant sur cette courbe les ordonnées correspondant aux longueurs d'onde des bandes, voici les résultats que j'ai obtenus : 985,24; 984,68; 985,4; 984,63; 984,01; 984,63; 984,95; 984,99, dont le plus

---

(1) *Annales de l'École Normale supérieure*, 1re série. *Voir* 1re série, t. I, p. 258, et t. IV, p. 29 et suiv.

(2) *Archives du Musée Teyler*, t. III, 2e fasc., p. 161 et suiv.

(3) *Sur la construction de la règle géodésique internationale*, par MM. Sainte-Claire Deville et Mascart (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XVII, *voir* p. 556 et suiv.).

grand écart est $1^{\mu},86$ et dont la valeur moyenne $984^{\mu},86$ ne s'éloigne que de $0^{\mu},85$ de la valeur qui en diffère le plus.

Il n'est pas douteux pour moi que des pointés répétés avec soin, dans des conditions de température bien connues et constantes, accompagnés d'une détermination des indices du quartz employé pour un plus grand nombre de raies que les principales de Fraunhofer, ne conduisent à des résultats de beaucoup plus concordants.

Dans tous les cas, il résulterait des chiffres précédents que le millimètre du sphéromètre employé vaut à très-peu près $\frac{984,86}{1002}$ millimètres de Fraunhofer, ou

$$\frac{984,86}{1002 \times 0,0005888} = 1669$$

longueurs d'ondulation de la raie D_1.

La seconde application a trait à des lames parallèles d'une substance dont on ne connaîtrait aucun indice. Ainsi que je l'ai déjà rapporté, MM. Fizeau et Foucault ont fait remarquer que, si l'on connaissait le nombre k se rapportant à l'une des bandes, on en déduirait le nombre propre à chacune des autres, et par suite les diverses valeurs que prend avec la longueur d'onde le produit $e(n'-n)$, c'est-à-dire la « dispersion de double réfraction de la lame » [1]. Mais le procédé qu'ils indiquent pour la détermination de ce nombre k n'est pas en général praticable. Or, si l'on admet *a priori* le développement en série sous la forme $a + \frac{b}{\lambda^2} + \ldots$ de $n'-n$, ce qui n'est, en somme, qu'une induction basée sur toutes les déterminations d'indices effectuées, il suffira de prendre dans notre système d'équations une équation de plus qu'on n'a admis de constantes, et, en éliminant les produits ea, eb, ..., on obtiendra le nombre k.

---

(1) *Loc. cit.*, p. 146.

Je l'ai fait avec une lame de gypse. En prenant seulement deux constantes et les trois équations fournies par les trois premières bandes, j'ai obtenu pour k 10,9, d'où 10. En calculant alors les valeurs successives du produit $e(n'-n)$ correspondant aux $\lambda = \rho \sin\delta$ des bandes, j'ai pu former le Tableau suivant :

Longueurs d'onde.	$e(n-n')$.	$n-n'$.
$0^{\mu},5903$.......	5,908	0,00988
0,5363.......	5,897	0,00986
0,5125.......	5,893	0,00985
0,4910.......	5,891	0,00985
0,4543.......	5,896	0,00986
0,4214.......	5,903	0,00987

qui montre que la différence $n-n'$ des deux indices principaux du gypse passe par un minimum dans les environs de la longueur d'onde $0^{\mu},4910$, c'est-à-dire entre E et F.

M. von Lang [1], dans des mesures d'indices faites par la méthode des prismes, a constaté ce minimum vers E.

La lame précédente, mesurée au sphéromètre dont j'ai parlé tout à l'heure et ramenée au millimètre de Fraunhofer, serait de 598^{μ}, d'où, pour les valeurs de $n-n'$, les nombres de la troisième colonne ci-dessus, un peu plus forts, je dois le dire, que ceux qu'on attribue généralement au gypse.

Enfin je ferai remarquer, en finissant, que le même genre de recherches s'appliquerait à la polarisation rotatoire, en admettant *a priori* un développement quelconque en série du phénomène.

Pour revenir maintenant à ce qui concerne le présent travail, on voit comment j'ai pu réunir, pour chacune des lames de quartz que j'ai employées, les données analogues aux suivantes.

---

(1) Voir *Journal de Physique* (d'Almeida), t. VII, p. 277.

La lame n° 3 a une épaisseur de 247^{μ}, et, si elle est placée entre les nicols parallèles, sa dernière bande noire du côté rouge du spectre lumineux correspond à une différence de phase égale à $\frac{7}{2}$. J'ai donc à attendre de cette lame, si toutefois le spectre calorifique est suffisamment étendu, les bandes successives $\frac{5}{2}$, $\frac{3}{2}$ et $\frac{1}{2}$.

DEUXIÈME PARTIE.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL.

La source de chaleur employée était la lampe Bourbouze, à capuchon de platine porté au rouge blanc par un courant bien réglé de gaz et d'air comprimé. J'ai déjà, dans un autre travail (¹), fait remarquer la constance de cette lampe, dont M. Desains (²) a fait du reste une étude complète, avant de l'employer à ses expériences journalières de chaleur rayonnante. La faiblesse calorifique de son spectre lumineux ne permet guère d'études sur cette partie; mais je n'avais ici à me préoccuper que de la partie infra-rouge, MM. Fizeau et Foucault, qui se servaient de la lumière du Soleil, ayant nettement établi dans le travail déjà cité que *dans la partie lumineuse du spectre les bandes calorifiques coïncident avec les bandes lumineuses* (³).

La lampe *s* (*voir fig.* 3) est placée dans la pièce voisine de celle qui renferme les appareils; une ouverture M pratiquée dans la cloison et fermée par une lentille donne accès à un cône lumineux et calorifique qui vient former en F, à 50 centimètres de cette lentille, l'image renversée de la lampe: c'est là qu'est placée la fente, point de départ du système spectroscopique; les appareils de polarisation

---

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XIII, p. 244.

(²) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 985.

(³) *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XV, p. 381.

sont entre la cloison et la fente. Le tout est monté sur un de ces solides bancs d'optique articulés dont se sert M. Desains.

Les appareils polarisants sont, comme analyseur, un prisme biréfringent en spath N, dont l'image extraordinaire est achromatisée et centrée; l'image ordinaire est arrêtée par les pièces qui suivent; le polariseur est un énorme nicol N′, taillé par M. Duboscq, de 5 centimètres d'ouverture. La lame Q se plaçait entre les deux. Elle était portée sur une monture à deux mouvements concentriques, le premier permettant d'orienter à volonté sa section principale, le second limité par des butoirs à une rotation de 45 degrés. Je plaçais donc d'abord les prismes à l'extinction, puis j'introduisais la lame, que j'orientais par le premier mouvement jusqu'à ce que l'extinction fût de nouveau produite; une vis de pression rendait alors impossible ce premier mouvement, et la lame ne pouvait plus qu'accomplir le mouvement automatiquement limité à 45 degrés. Je tournais alors l'analyseur de 90 degrés, de façon à le rendre parallèle au polariseur, et ce que j'appelle le *système de polarisation* était prêt aux mesures.

Avant de passer au système dispersif, je dois faire remarquer qu'il résulte de la disposition précédente que la lame n'est pas traversée par des rayons tout à fait parallèles, mais qu'à chaque point de la fente correspond en réalité un cône de 50 centimètres de hauteur et d'environ 5 centimètres de diamètre de base, diamètre de la lentille. Mais, si l'on calcule la valeur de l'angle au sommet de ce cône, on verra qu'il en résulte, pour les rayons extrêmes comparés à ceux du centre, un accroissement d'épaisseur de la lame moindre que les $\frac{2}{1000}$ de sa valeur. Quant à la différence de vitesse de l'onde extraordinaire, elle est évidemment négligeable.

La description de l'appareil disperseur doit être précédée de quelques explications.

J'avais besoin de l'établir de façon qu'il donnât l'indice des radiations frappant la pile avec une approximation connue. On pourrait, dans ce but, laissant le prisme fixe (et c'est là la disposition expérimentale qui a été adoptée, je crois, dans tous les travaux de dispersion calorifique), déduire les indices, comme Rüdberg (1), l'abbé Dutirou (2) l'ont fait dans des Mémoires bien connus sur les indices lumineux. Le prisme mis au minimum de déviation pour une raie déterminée, on déduit les indices des autres radiations de l'angle d'écart qu'elles font avec la première. Or, outre les questions focales relatives au prisme, ce procédé paraît théoriquement défectueux, en ce sens qu'il revient, en définitive, à déterminer l'angle d'incidence du faisceau par une certaine déviation, au moment où celle-ci, fonction de cet angle d'incidence, passe par un minimum. Or, dans ces conditions, une très-légère erreur sur cette mesure de position peut en entraîner une grande et difficile à apprécier sur l'estimation de l'angle d'incidence, et par suite sur tous les indices qui en sont déduits.

Quant au procédé employé d'abord par Müller (3), ensuite par M. Lamansky (4), pour apprécier l'indice des radiations extrêmes du spectre calorifique, on ne peut le considérer que comme une grossière approximation. Ayant constaté que les radiations extrêmes du spectre solaire calorifique étaient à peu près symétriques de la raie H par rapport à la raie B, Müller (prisme de crown-glass) déduisit leur indice en admettant que celui de B est moyenne arithmétique entre cet indice et celui de H. Ainsi, il donne 1,526 pour indice de B, 1,546 pour H, d'où il déduit 1,506 comme indice de la fin du spectre solaire dans son système.

---

(1) Déjà cité (*voir* p. 228).

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVIII, p. 182.

(3) Déjà cité (*Poggendorff's Annalen*, t. CV, p. 352).

(4) Déjà cité (*Poggendorff's Annalen*, t. CXLVI, p. 146).

Or, pour ne parler du procédé qu'au point de vue de la méthode de calcul, si l'on suppose son prisme de 60 degrés et au minimum de déviation pour la raie B (détails que je n'ai pas vus, mais qui sont probables), on trouve, en appliquant les formules de Rüdberg, 1,503 au lieu de 1,506, et l'erreur serait encore plus grande dans un milieu plus dispersif.

Le système que j'ai adopté est basé sur les propriétés de deux prismes convenablement accouplés; ces propriétés ont été remarquées en même temps, au laboratoire même où le présent travail a été fait, par MM. Gouy et Thollon: le premier les a utilisées dans des recherches sur la transparence des flammes colorées par les divers rayons du spectre [1], le second dans la construction d'un spectroscope à énorme dispersion et d'une merveilleuse commodité d'emploi [2].

Je vais énoncer celles de ces propriétés qui se rapportent à mon sujet. M. Thollon [3] a établi les principales; la démonstration des autres ne présente aucune difficulté.

M. Thollon appelle *couple* « un système de deux prismes égaux faits de même matière, dont les arêtes réfringentes sont parallèles, et qui sont toujours symétriques par rapport à un plan parallèle à ces mêmes arêtes ».

1° Le rayon incident SI (*fig.* 1), de réfrangibilité unique et déterminée n, étant supposé fixe ainsi que le premier prisme A, tandis que A′ tourne autour de C, on peut toujours amener A′ à une position telle que le rayon émergeant de ce second prisme fasse avec A′B′ un angle égal à celui de SI avec AB.

2° Cette position est unique, et la déviation D qui lui correspond, considérée comme fonction de l'angle d'inci-

---

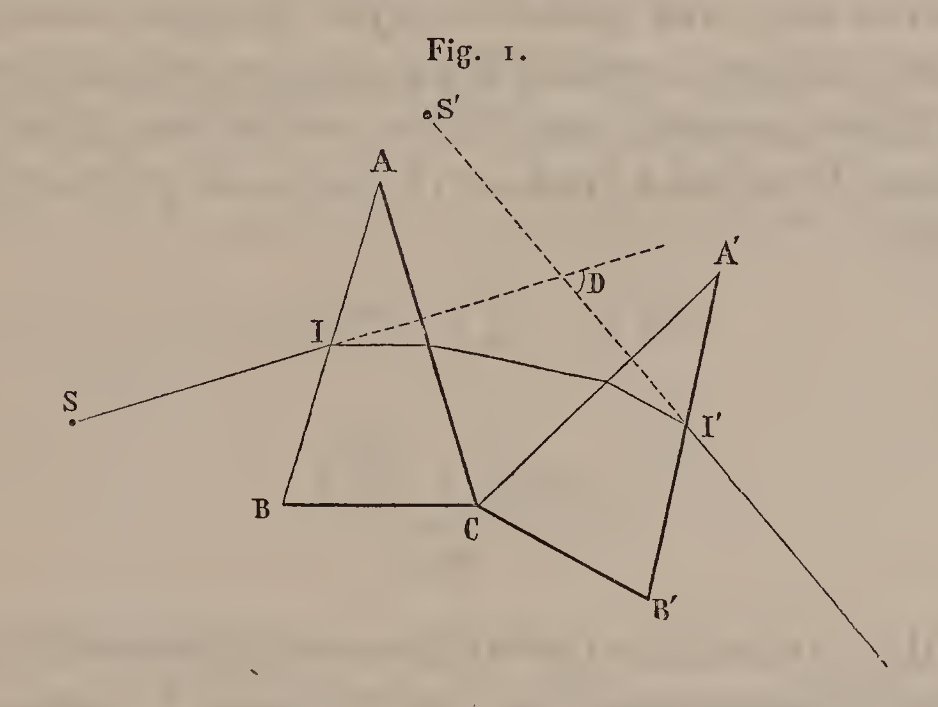
(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIII, p. 269.

(2) *Ibid.*, t. LXXXVI, p. 329.

(3) *Ibid.*, t. LXXXVI, p. 595.

dence sur le premier prisme, est un minimum. Le système jouit alors des propriétés focales d'un prisme unique placé, pour un rayon de réfrangibilité donnée, à ce qu'on appelle son *minimum de déviation*. Ainsi un faisceau conique infiniment petit, ayant son sommet en S, sera encore conique après la réfraction et aura son sommet en S' de façon que S'I' = SI, le chemin parcouru dans le système étant supposé négligeable devant SI (¹). Si les rayons viennent d'un collimateur, la fente de ce collimateur, sup-

Fig. 1.



posée éclairée d'une lumière monochromatique, sera vue après la réfraction sous le même angle que si on la regarde directement.

3° Si le rayon SI contient toutes les radiations possibles, chacune d'elles viendra successivement se placer dans la position du minimum qui vient d'être définie par la rotation du prisme A' autour de C.

On voit, d'après ce qui précède, que, si un collimateur est invariablement lié au premier prisme fixe et une lunette au second, de façon que les axes optiques des deux instru-

---

(¹) STURM, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciencee*, t. XX, p. 557; VERDET, *OEuvres*, t. I, p. 13.

ments fassent, le premier avec AB, le deuxième avec A′B′, des angles égaux, lors de la rotation autour de C de la lunette et du prisme qui l'accompagne, toute radiation qui passera au réticule se trouvera au minimum de déviation, et par suite sera vue avec la même netteté, aux défauts près d'achromatisme des lentilles. C'est l'instrument de M. Gouy.

4° Si le rayon incident et la face d'entrée du premier prisme fixe sont normaux l'un à l'autre, le minimum de déviation aura lieu quand le rayon émergent sera aussi normal à la face de sortie A′B′ du prisme mobile. Le couple sera dit alors *couple droit*. Il est aisé de voir qu'alors la déviation D est liée à l'indice et à l'angle des prismes par la relation

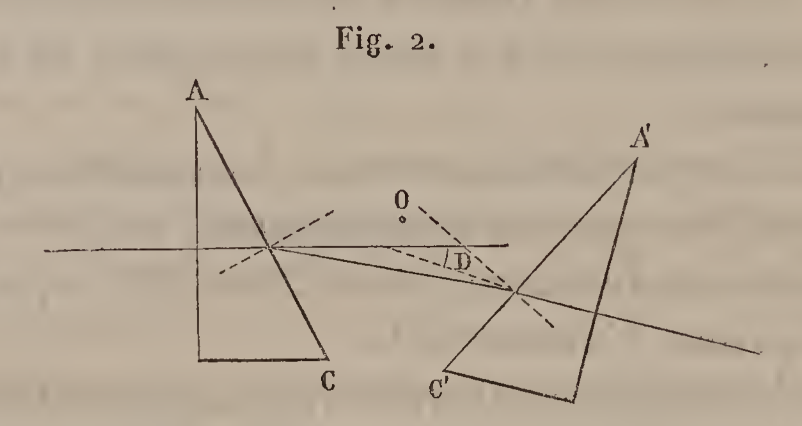
$$\sin\left(A + \frac{D}{2}\right) = n \sin A,$$

d'où

$$n = \frac{\sin\left(A + \frac{D}{2}\right)}{\sin A}.$$

5° Il y a avantage, au point de vue expérimental, à faire les deux prismes autant que possible égaux. La rotation du

Fig. 2.



second peut alors se faire autour d'un point O (*fig.* 2) également distant de AC et de A′C′, et tout faisceau homogène qui aura traversé le premier pourra toujours venir traverser le second. Néanmoins les conditions de minimum

et les avantages focaux qui en résultent ne dépendent pas de cette égalité : ils résultent uniquement de l'égalité du premier angle d'incidence et du dernier angle d'émergence. Les relations qui donnent l'indice dans le cas du couple droit sont alors un peu plus compliquées; on a à éliminer i et i' entre les trois équations

$$\sin i = n \sin A,$$
$$\sin i' = n \sin A',$$
$$D = i + i' - (A + A').$$

Si les deux prismes ont été travaillés ensemble, les différences provenant du poli final seront toujours très-petites, et l'on pourra écrire, en égalant à l'unité $\cos\frac{i - i'}{2}$ et $\cos\frac{A - A'}{2}$,

$$n = \frac{\sin\left(\frac{A + A'}{2} + \frac{D}{2}\right)}{\sin\frac{A + A'}{2}},$$

formule analogue à la précédente.

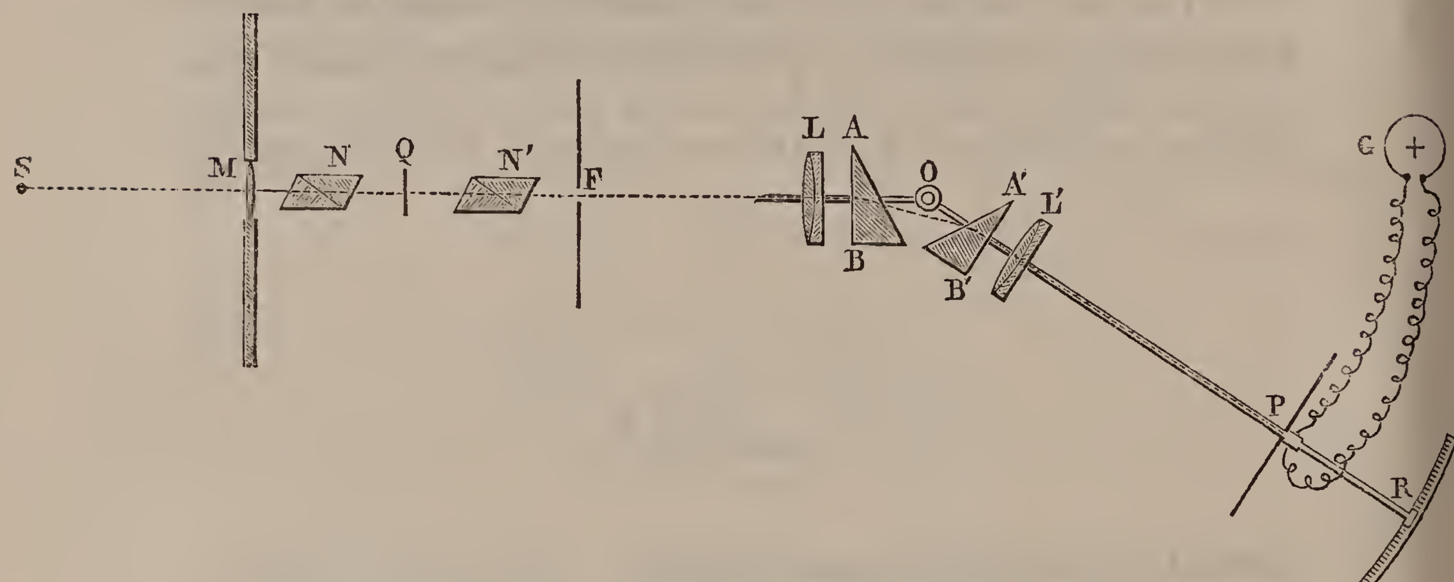
C'est sur cette disposition de prismes accouplés que repose le système disperseur que j'ai adopté et que je vais maintenant décrire.

A la suite de la fente F dont il a été question plus haut vient une première lentille L achromatique, de 22 centimètres de distance focale, constituant avec cette fente le collimateur (*fig.* 3).

L'installation du premier prisme A est faite, puis rendue fixe, de façon que l'image de la fente F donnée par le faisceau réfléchi sur AB revienne exactement et nettement coïncider avec cette fente elle-même; ainsi la fente F est au foyer de la lentille, et, en même temps, la perpendicularité du faisceau incident et de la face AB est obtenue d'une façon précise. La table qui porte le second prisme est,

ainsi qu'une règle de 60 centimètres qui l'accompagne, mobile autour de la verticale passant par le centre O. En L′, immédiatement derrière le second prisme et portée sur cette règle, se trouve une lentille achromatique, de 33 centimètres de distance focale, constituant avec la pile linéaire P une lunette dont la fente de cette pile serait le fil réticulaire. Elle est construite de façon que le corps de la pile peut se séparer de l'écran-fente qui doit limiter le faisceau frappant les soudures. J'enlevais donc cette pile,


Fig. 3.



ne laissant que l'écran, et une lampe placée derrière la fente donnait, comme tout à l'heure, par la lentille L′, un faisceau qui, réfléchi sur A′B′, était amené à revenir de façon que l'image de la fente coïncidât exactement avec cette fente elle-même. Le corps de la pile alors replacé, le système formé du prisme A′, de la lentille L′ et de la pile ne peut plus se mouvoir qu'en bloc autour de la verticale O. Ce mouvement s'obtient au moyen d'une crémaillère qui unit l'extrémité R de la règle à un arc de cercle divisé donnant la minute. J'ai déjà obtenu ainsi ce premier avantage considérable : la pile, entraînée avec la règle, est constamment frappée par des radiations jouissant dans le système dispersif des propriétés du minimum de déviation,

et cela que ces radiations soient lumineuses ou obscures. J'en obtiens encore un autre non moins important, celui de connaître exactement à chaque instant l'indice par rapport à la substance des prismes de la radiation lumineuse ou obscure qui frappe la pile à cet instant. Pour cela, le système est d'abord amené de façon que la pile soit frappée par les raies D du spectre solaire; c'est là mon point de départ, que je puis vérifier constamment avec la lumière de la soude. Soient ν l'indice par rapport à la lumière de la soude de la substance des prismes, et Δ la déviation imprimée par le couple à cette lumière au moment où elle frappe la pile; on a, d'après ce qui précède,

$$\sin\left(A + \frac{\Delta}{2}\right) = \nu \sin A.$$

J'ai déterminé avec soin auparavant, et sur un goniomètre Brünner, l'angle des prismes ([1]) et leur indice par rapport aux raies D; je tire alors de l'égalité précédente la valeur de Δ. Une radiation obscure qui frappera la pile lorsqu'on se sera éloigné du point de départ précédent d'un angle δ, mesuré par l'arc divisé R, aura alors son indice n donné par la relation

$$\sin\left(A + \frac{\Delta}{2} - \frac{\delta}{2}\right) = n \sin A,$$

où tout est connu, excepté n.

([1]) La grandeur des prismes que j'ai employés rendait très sensibles les causes d'erreur signalées par M. Mascart (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIV, p. 147), lors de la mesure de l'angle du prisme par l'emploi d'un collimateur. M. Mascart conseille de prendre pour mire, comme l'avait fait Rüdberg, un objet éloigné, tel qu'une tige de paratonnerre. La disposition du laboratoire ne me le permettant pas, j'ai employé la méthode de l'oculaire à réflexion : l'image du réticule éclairé de la lunette revient coïncider avec le réticule lui-même après réflexion normale sur les faces du prisme. De l'angle dont la lunette a tourné on déduit aisément l'angle du prisme, dont on peut même apprécier la constance dans les divers endroits.

Je n'ai que peu de chose à ajouter à la description qui précède. La pile a été construite dans les ateliers Ruhmkorff-Carpentier, ainsi que le galvanomètre. C'est ce même galvanomètre qui m'a déjà servi dans un travail rappelé plus haut ([1]), et dans lequel de nombreuses vérifications de la loi de Malus m'ont prouvé que, dans des limites bien supérieures à celles où je me suis toujours renfermé ici, les déviations maxima de l'aiguille sont proportionnelles aux intensités calorifiques des radiations qui frappent la pile. Je me suis très-bien trouvé en enfermant la pile dans une boîte de bois hermétiquement close et où les radiations pénétraient par une belle glace de verre. La partie supérieure de la boîte s'enlève pour le réglage et se replace sans produire aucun dérangement. J'ai pu alors diminuer les fentes, qui ont toujours été dans les environs de 1 millimètre, et employer au galvanomètre, rendu ainsi tranquille, le mode de lecture Thomson. Ne voulant point toucher au galvanomètre, qui portait un miroir plan, j'ai placé sur la boîte une lentille de 65 centimètres de foyer environ. L'échelle étant placée à cette distance, les choses se passent comme si à la place du miroir plan se trouvait un miroir sphérique de 65 centimètres de rayon de courbure. L'échelle a la forme circulaire de même courbure, de sorte que les déviations sont immédiatement lues en valeur d'angle. Le millimètre, qui est l'unité dans les nombres de déviation qu'on lira plus bas, indique dans ces conditions une déviation de l'aiguille de $2',5$ à peu près.

TROISIÈME PARTIE.

DISPERSION DE DOUBLE RÉFRACTION DU QUARTZ.

Les deux prismes de quartz ont été pris par M. Lutz dans le même canon et travaillés ensemble. Étudiés dans

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIII, p. 236.

la lumière polarisée les traversant dans la direction de leur arête, ils donnent dans le spectre de très-belles bandes, dues à la polarisation rotatoire. Chacun d'eux, placé au centre du goniomètre, donne les deux spectres parfaitement alignés et normaux aux arêtes. Leur base est de la forme d'un triangle rectangle, dont le petit angle, qui est celui que j'utilisais, $A = 34°58'35''$. Ils ont donné, pour les deux indices relatifs au milieu des raies D,

$$n' = 1,55350,$$
$$n = 1,54437.$$

Rudberg donne

$$n' = 1,55328,$$
$$n = 1,54418;$$

M. Mascart,

$$n' = 1,55338,$$
$$n = 1,54423;$$

enfin, M. Fizeau [1],

$$n' = 1,55361,$$
$$n = 1,54446$$

pour un échantillon, et

$$n' = 1,55365,$$
$$n = 1,54436$$

pour un autre.

Tous ces résultats montrent jusqu'où va, au point de vue de la réfraction, l'identité des divers échantillons de quartz.

Placés sur l'appareil disperseur calorifique avec les précautions décrites plus haut, ces prismes donnaient ou leur spectre ordinaire ou l'extraordinaire selon l'orientation des polariseurs. De la valeur de leur angle et des indices de

---

[1] FIZEAU, *Recherches sur la dilatation et la double réfraction du cristal de roche échauffé* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. II, p. 176).

la raie D, on déduit les déviations Δ_o et Δ_e correspondant au sodium.

Ainsi on a, d'après les formules données précédemment,

$$\sin\left(A + \frac{\Delta_o}{2}\right) = 1,54437 \sin 34^\circ 58' 35'',$$

d'où

$$A + \frac{\Delta_o}{2} = 62^\circ 17' 15'';$$

on a de même

$$A + \frac{\Delta_e}{2} = 62^\circ 56' 22''.$$

L'écart entre les raies D des deux spectres est, comme on le voit, $1^\circ 18' 14''$.

Enfin l'indice ordinaire n d'une radiation distante de δ_o du sodium du spectre ordinaire est donné par

$$n = \frac{\sin\left(62^\circ 17' 15'' - \frac{\delta_o}{2}\right)}{\sin 34^\circ 58' 35''};$$

dans le cas du spectre extraordinaire,

$$n' = \frac{\sin\left(62^\circ 56' 22'' - \frac{\delta_e}{2}\right)}{\sin 34^\circ 58' 35''}.$$

Si l'on observe que, à part les angles δ, les deux autres angles qui entrent dans ces formules ont été déterminés de façon à être exacts à environ 10 secondes, on verra que, si δ est connu à 1 minute près, l'indice correspondant le sera à une unité près du quatrième chiffre décimal.

Avant de passer au détail des opérations, je vais rapporter deux Tableaux donnant les spectres calorifiques ordinaire et extraordinaire de la lampe dans les conditions de mes expériences, à savoir le polariseur et l'analyseur ayant leurs sections parallèles, une des lames de quartz

(le n° 1) étant interposée avec sa section parallèle aux précédentes.

L'ouverture de la fente du collimateur est de $0^{mm},8$, celle de la pile de 1 millimètre, de sorte qu'elles sont vues toutes deux du centre optique de la lentille qui leur correspond sous le même angle d'environ 10 minutes.

Dans chacun des Tableaux, le point de départ est la position de la pile exactement recouverte par la raie du sodium; les déplacements sont effectués, à partir de là et en allant vers l'obscur, de 10 minutes en 10 minutes.

Le gaz débite, avec la pression ordinaire du milieu de la journée à Paris, 4 centimètres d'eau environ; le manomètre de la chambre à air marque 14 centimètres de mercure.

SPECTRE ORDINAIRE.		SPECTRE EXTRAORDINAIRE.	
Distance au sodium.	Déviations du galvanomètre.	Distance au sodium.	Déviations du galvanomètre.
° ′		° ′	
0. 0.....	1	0. 0.......	1
10.....	3	10.......	2
20.....	5,8	20.......	4
30.....	10	30......	6
40.....	16	40.......	9,3
50.....	24	50.......	12,8
1. 0.....	34,2	1. 0.......	17,8
10.....	43,6	10......	23
20.....	55	20.......	29,4
30.....	66,5	30......	35
40.....	77	40.......	41
50.....	84	50......	46
2. 0.....	87	2. 0......	51,5
10.....	88	10.......	53
20.....	84	30.......	53
30.....	75	30.......	50
40.....	62,6	40.......	44,8
50.....	49,5	50.......	37,5

SPECTRE ORDINAIRE.		SPECTRE EXTRAORDINAIRE.	
Distance au sodium.	Déviations du galvanomètre.	Distance au sodium.	Déviations du galvanomètre.
3° 0'.....	39,5	3° 0'.......	30,8
10.....	32	10.......	25
20.....	24	20.......	19,2
30.....	18	30.......	15
40.....	12,2	40.......	12
50.....	6,6	50.......	8,6
4. 0.....	3	4. 0.......	5,4
10.....	1	10.......	2,8
		20.......	1

Les différences entre les valeurs des déviations dans les deux spectres n'ont pas pour cause principale la dispersion un peu plus grande du spectre extraordinaire ou une absorption plus forte exercée par le quartz des prismes, ainsi que je l'ai constaté en faisant traverser à un faisceau demeurant polarisé de la même façon une plaque de quartz assez épaisse (plus de 3 millimètres) dont l'axe était placé tantôt parallèlement, tantôt perpendiculairement au plan de polarisation. On doit voir la véritable raison de cette différence dans la réflexion sur la face d'entrée du second prisme, dont l'inclinaison est bien plus favorable à la transmission des rayons polarisés perpendiculairement au plan d'incidence, c'est-à-dire aux rayons ordinaires, qu'à ceux qui sont polarisés dans ce plan.

On voit que dans chacun de ces spectres l'intensité calorifique, encore très-faible à la raie D, se développe à partir de là pour embrasser une étendue nettement observable de 4° 10' dans le spectre ordinaire et de 4° 20' dans le spectre extraordinaire.

Bien que la distribution de ces intensités ne présente point les lacunes du spectre solaire, j'ai employé pour chercher la position des bandes d'interférences le procédé de

MM. Fizeau et Foucault, qu'ils décrivent ainsi [1] : « On a fait un grand nombre d'observations dans des points très-voisins les uns des autres; pour chacun d'eux on notait les indications du thermomètre dans chacune des deux positions de la lame cristallisée à 45 degrés et à zéro. On obtenait ainsi deux séries de nombres, l'une correspondant au cas où l'interférence se produit, l'autre au cas où elle n'a pas lieu; en divisant respectivement les nombres de la première série par ceux de la seconde, on a une suite de rapports qui oscillent périodiquement de zéro à l'unité. Les points pour lesquels ce rapport se rapproche le plus de zéro sont les bandes non calorifiques, et ceux pour lesquels il se rapproche le plus de l'unité sont les bandes calorifiques. »

Ce procédé, que MM. Fizeau et Foucault avaient imaginé à cause de l'irrégularité du spectre calorifique du Soleil, pour ne pas, comme ils le disent, « confondre une bande d'interférence avec un minimum normal de l'intensité calorifique », avait pour moi l'avantage d'annuler l'effet des variations de la lampe. Grâce au système automatique qui permettait de faire tourner rapidement la lame de 45 degrés, chaque couple d'observations, absolument indépendant des autres, ne durait que quelques minutes et pouvait être renouvelé autant qu'il le fallait, en fournissant, quel que soit l'état de la lampe, des résultats toujours comparables entre eux.

Je n'ai recherché en général exactement que la position des bandes froides, les autres m'ayant toujours paru se déterminer moins nettement.

Une première recherche, effectuée en faisant marcher la pile de 10 minutes en 10 minutes, me donnait leur position approchée, que je définissais ensuite par de nombreuses séries faites sur chacune d'elles.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XV, p. 381.

Voici un Tableau complet d'expériences relatives à la lame n° 3.

Ainsi qu'on l'a vu dans son étude optique, la dernière bande sombre du spectre visible correspond à $\frac{7}{2}$. Si le spectre est suffisamment étendu, je devrai donc rencontrer trois bandes froides, correspondant aux nombres $\frac{5}{2}$, $\frac{3}{2}$ et $\frac{1}{2}$.

SPECTRE ORDINAIRE.

RECHERCHE RAPIDE DE PREMIÈRE APPROXIMATION.

Position du sodium : 4°28′.

Position de la pile.	Déviations galvanométriques. Lame parallèle.	Déviations galvanométriques. Lame à 45 degrés.	Rapports.
5° 0′....	15	12	0,80
10....	22	13,5	0,61
20....	30	10	0,33
30....	37	10	0,27
40....	47	28	0,59
50....	56	43	0,76
6. 0....	65	44	0,67
10....	72	31	0,43
20....	76	16	0,21
30....	78	12	0,15
40....	80	15	0,19
50....	76	29	0,38
7. 0....	70	37	0,53
10....	60	42	0,70
20....	55	44	0,80
30....	45	41	0,91
40....	39	38	0,97
50....	31	30	0,96
8. 0....	23	22	0,95
10....	20	18	0,90
20....	14	12	0,85
30....	11	9	0,82
40....	8	6	0,75
50....	6,4	4,6	0,72

Si l'on parcourt la dernière colonne de ce Tableau, on voit immédiatement se dessiner une bande froide dans les environs de 5°30′, c'est $\frac{5}{2}$; une autre entre 6°30′ et 6°40′, c'est $\frac{3}{2}$. Enfin le spectre s'éteint avant qu'ait pu apparaître la bande $\frac{1}{2}$, et il faudra recourir à d'autres lames pour avoir d'autres points que les précédents.

Comme exemple de recherche exacte, je vais rapporter une série relative à la bande $\frac{3}{2}$ de la lame précédente ; elle est, comme on vient de le voir, entre 6°30′ et 6°40′, c'est-à-dire entre 2°2′ et 2°12′ du sodium.

Sodium : 7°0′.

Pile.	DÉVIATIONS GALVANOMÉTRIQUES. Lame parallèle.	Lame à 45 degrés.	Rapports.
9°0′......	84	14,6	0,173
3......	84,5	14,9	0,176
5......	84	12,8	0,152
6......	84	12,6	0,150
7......	84	12,2	0,145
8......	84	12,8	0,152

Cette bande, une des plus sûres que j'aie par suite de sa situation vers le maximum du spectre, se trouverait ainsi, d'après cette série, à 9°7′, c'est-à-dire à 2°7′ du sodium.

Si par la formule qui a été donnée plus haut on calcule l'indice ordinaire correspondant, on trouve 1,5289.

Il serait inutile de multiplier les exemples ; j'ajouterai seulement que chacune des recherches exactes dont je viens de donner un modèle a été faite dix fois et dans des conditions de réglage différentes. Les erreurs n'ont jamais dépassé 2 minutes de la valeur moyenne. Je crois donc pouvoir dire que la position moyenne des bandes est exacte à environ 1 minute près, et, si l'on se reporte à une re-

marque faite plus haut lors de la mesure des indices, il suit que ceux-ci peuvent être regardés comme exacts à environ une unité de leur quatrième chiffre décimal.

La moyenne des valeurs obtenues pour l'indice ordinaire de la bande précédente est 1,5290-1 ; l'indice extraordinaire de cette même bande a été de la même manière trouvé égal à 1,5378-2, d'où la différence correspondante $n' - n = 0,00880$.

Si l'on se rappelle que l'épaisseur de cette lame est 247^{μ}, il en résultera, pour la longueur d'onde du centre de cette bande,

$$\lambda = \frac{247 \times 0,0088}{1,5} = 1,449,$$

dont l'erreur relative, qui provient à peu près exclusivement de celle du nombre 0,0088, est certainement moindre que $\frac{1}{60}$. Je crois donc pouvoir prendre 1,45 comme exact à environ une unité de son dernier chiffre.

La lame précédente, comme on le voit, fournit deux longueurs d'onde du spectre obscur. Une lame suffisamment épaisse en fournirait sans doute autant qu'on le voudrait ; mais la largeur nécessaire des fentes exige que les bandes ne soient pas trop rapprochées. J'ai donc pris d'abord quatre lames successives (¹) et j'ai pu obtenir ainsi nettement sept points à peu près équidistants du spectre calorifique traversant les milieux verre, quartz et spath constituant les appareils.

Les voici, rapportés respectivement aux lames qui les ont fournis (²) :

(¹) Ces lames ont été, sur mes indications, très-habilement taillées par M. Laurent.

(²) Le troisième chiffre significatif dans la colonne des $n' - n$ est fourni par les moyennes et ne doit, par conséquent, être considéré que comme une indication.

Numéros d'ordre des lames.	Épaisseur.	Ordre de la dernière bande lumineuse.	Ordre des bandes calorifiques pointées.	Valeurs correspondantes de $n'-n$.	Valeurs correspondantes de λ.
1.....	125$^{\mu}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	0,0090-0	0,73$^{\mu}$
			$\frac{1}{2}$	0,0087-0	2,15
2.....	181	$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{2}$	0,0089-0	1,07
3.....	247	$\frac{7}{2}$	$\frac{5}{2}$	0,0089-3	0,88
			$\frac{3}{2}$	0,0088-0	1,45
4.....	303,6	$\frac{9}{2}$	$\frac{5}{2}$	0,0088-6	1,08
			$\frac{3}{2}$	0,0087-5	1,77

En jetant les yeux sur ce Tableau, on voit que la lame n° 1 a fourni les deux bandes froides qu'on devait en attendre; l'une est dans la partie encore lumineuse du spectre, et l'autre se trouve presque à l'extrémité des radiations d'intensité encore mesurables. Je dois même dire que je n'ai employé cette plaque que dans le but de bien montrer que, si les autres n'ont pas donné toutes les bandes que promettait leur étude optique, on doit l'attribuer à ce que, vu leur plus grande épaisseur, le spectre des radiations traversant le système n'est pas assez étendu pour les fournir. Le pointé de cette dernière bande ne pouvait en effet avoir la précision des autres, car, en laissant de côté le fait de la faiblesse des radiations où elle se trouve, la nature même des phénomènes la rend large et mal définie. Il est aisé de s'en rendre compte; une bande sera d'autant mieux définie que l'expression $\varphi = \frac{e(n'-n)}{\lambda}$ variera plus vite avec λ. Or, négligeons la variation de $n'-n$. On a

$$d\varphi = -\frac{\varphi}{\lambda}\,d\lambda.$$

Pour la bande $\frac{3}{2}$ de la lame n° 3, par exemple, le coefficient différentiel $\frac{\varphi}{\lambda}$ a pour valeur $\frac{1,5}{1,45}$ ou à peu près l'unité. Pour la bande $\frac{1}{2}$ de notre lame n° 1, il ne vaut que

$\frac{0,5}{2,15}$ ou $\frac{1}{4}$ environ. Comme je tenais à aller aussi loin que possible vers cette fin du spectre, j'ai opéré de la façon suivante. Les valeurs de $n' - n$ ont le degré d'exactitude que je puis espérer jusqu'à $\lambda = 1,77$, correspondant à la bande $\frac{3}{2}$ de la lame n° 4; la valeur 0,0087, correspondant à $\lambda = 2,15$, n'est pas très-éloignée de la vérité. Si l'on prend une lame assez épaisse (j'ai pris une lame de 616^μ, n° 5), et qu'on recherche à l'aide de ces valeurs où devront se trouver ses bandes noires [1], on verra que, trop resserrées au début du spectre calorifique pour être nettement perceptibles par la pile, elles s'écartent à mesure qu'on s'éloigne, et que finalement la bande $\frac{7}{2}$ est située à 2°13′ du sodium (spectre ordinaire) à peu près, et sa voisine, la bande $\frac{5}{2}$, en doit être vers 3°30′ : c'est précisément l'endroit que nous voulons pointer, et le coefficient $\frac{\varphi}{\lambda}$ y aura alors à peu près la valeur $\frac{2,5}{2,1}$, c'est-à-dire supérieure à 1. Cette bande s'est en effet aussi nettement pointée que toutes les autres du Tableau précédent et m'a fourni la valeur 0,0086-7, correspondant à $\lambda = 2,14$.

La longueur d'onde $2^\mu,14$ qui s'y rapporte serait de peu inférieure, comme on le voit, à la limite extrême des radiations capables de traverser le système de verre, spath et quartz dont sont formés les appareils.

Quoique inférieur à la limite vraie, ce chiffre est encore quelque peu supérieur à la valeur 1,940 que M. Fizeau [2] a donnée pour limite de la chaleur sensible solaire à peu près dans les mêmes circonstances. Outre l'incertitude dont sont affectés les nombres de M. Fizeau par suite de notre ignorance de la loi de dispersion de double réfraction du gypse dans les radiations obscures, loi qui pourrait bien être assez complexe si l'on se rappelle le minimum que

(1) *Voir*, à la fin du présent Mémoire, *Graduation d'un spectroscope calorifique*.

(2) *Loc. cit.* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XV, p. 396).

j'ai constaté plus haut au milieu du spectre visible, la raison de cette divergence est surtout dans ce fait dont je dois à M. Desains la bienveillante communication : même dans les jours les plus purs et les plus secs, le spectre du Soleil est toujours moins étendu que celui, produit dans les mêmes conditions, des sources analogues à la lampe Bourbouze que j'ai employée. Ainsi, dans un spectre formé par un prisme en flint, la source étant la lampe Bourbouze, M. Desains constate encore une déviation galvanométrique de $0°,9$ (le maximum étant 20) à $3°16'$ du rouge extrême. Sur le même appareil, le 20 juillet 1878, vent est-sud-est, très-beau temps, la source étant le Soleil, la déviation n'était plus que de $0°,8$ à $2°42'$ du rouge extrême.

Les quelques autres déterminations de longueur d'onde calorifique qui sont à ma connaissance ([1]) n'ont porté que sur l'estimation de la limite extrême du spectre calorifique solaire, et elles sont basées sur l'extension aux radiations obscures d'une formule de dispersion qui ne pouvait être vérifiée que sur les rayons lumineux. L'exemple de Müller suffit à montrer à quels résultats différents on peut être conduit par de telles extrapolations. Il avait un prisme de crown-glass, et, l'expérience lui ayant montré que les rayons extrêmes du spectre infra-rouge étaient sensiblement symétriques du violet par rapport à la raie B, il en conclut, avec une petite erreur que j'ai déjà signalée lors de la mesure des indices, la valeur 1,506 pour l'indice de ces rayons extrêmes. Faisant alors une formule empirique de la forme

$$w = a + be + ce^2,$$

où w désigne la longueur d'onde, e l'indice, il détermine les constantes a, b, c, par les nombres de Fraunhofer, relatives aux raies B, F et H ; puis, faisant alors $e = 1,506$, il obtient $w = 1^{\mu},77$.

([1]) *Voir* les travaux déjà cités de Müller et de M. Lamansky.

Au lieu de cette formule, il fait une courbe dont les abscisses sont les indices et les ordonnées les longueurs d'onde, et, en la continuant jusqu'à l'abscisse 1,506, il trouve 1,9. Il donne alors comme valeur probable la moyenne 1,83 (1).

Mais, dans la seconde Partie de son travail, il remarque que le terme constant de la formule de Cauchy, qu'il écrit

$$\frac{1}{n^2} = a + \frac{c}{\lambda^2},$$

et dont il détermine a et c par les raies B et H, lui donne, pour $\lambda = \infty$, $n = 1,517$, valeur plus forte que la limite 1,506 que l'expérience fournit. Il en conclut que la formule de Cauchy ne convient pas. Il prend alors celle de Redtenbacher, qu'il écrit

$$\frac{1}{n^2} = a + b\lambda^2 + \frac{c}{\lambda^2},$$

et détermine les constantes a, b, c par les raies B, F, H; puis, faisant $n = 1,506$ et résolvant par rapport à λ, il trouve $\lambda = 4^{\mu},8$, très-différente, comme on le voit, de la précédente, mais qu'il estime plus près de la vérité (2).

L'exemple est assez probant, et il est inutile, je crois, d'insister davantage sur ces rapprochements.

La courbe (*fig.* 4) a été tracée en prenant pour abscisses les longueurs d'onde et pour ordonnées les différences $n' - n$ correspondantes, relatives au quartz. J'y ai joint les résultats de M. Mascart, relatifs au spectre chimique et au spectre lumineux. Les points marqués sont ceux qui résultent du Tableau de M. Mascart pour cette partie et du Tableau donné plus haut pour le spectre ca-

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CV, *loc. cit.*, p. 355.

(2) *Wellenlänge und Brechungs exponent der äussersten dunklen Wärmestrahlen des Sonnensspectrum* (*Poggendorff's Annalen*, t. CV, p. 543-546).

lorifique. Les points entourés d'un petit cercle dans le spectre lumineux sont tirés des nombres de Rudberg. Chaque petite division en abscisse représente $0^{\mu},01$ et en ordonnée une unité du cinquième chiffre décimal.

Les lettres placées sur la ligne des abscisses sont les noms des raies solaires donnés par Fraunhofer dans le spectre lumineux; par M. Mascart dans le spectre chimique; j'ai marqué dans le spectre calorifique le numéro des lames et l'ordre des bandes du Tableau précédent.

On voit combien sont courtes ces deux parties à côté de l'étendue calorifique susceptible de mesures. La longueur de la raie R, la dernière déterminée par M. Mascart, est $2^{\mu},31775$; celle de la dernière bande que j'ai pu pointer est $2^{\mu},14$: le rapport est supérieur à 6. Ainsi l'étendue totale des radiations ainsi mesurées, traversant le quartz, est supérieure à deux octaves et une quinte, dans lesquelles ne figure guère que pour une octave la totalité des radiations chimiques et lumineuses.

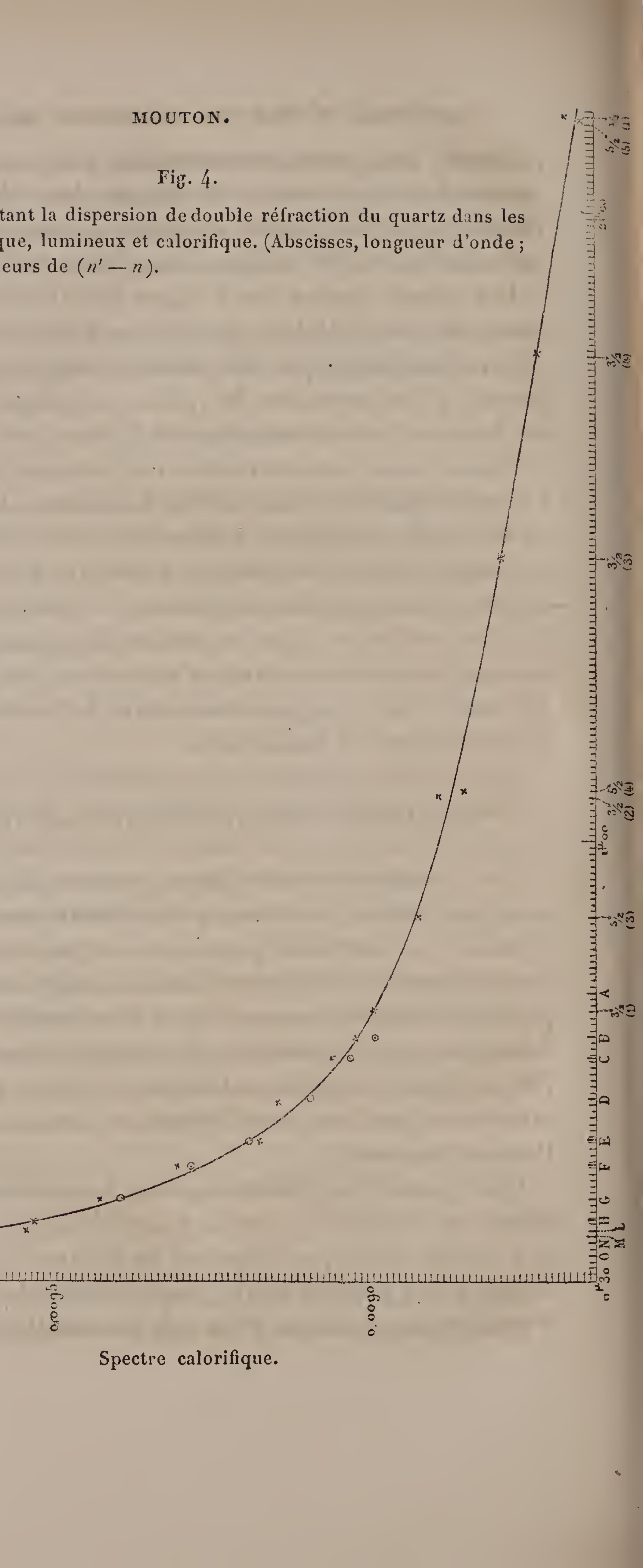
Graduation d'un spectroscope calorifique.

Tout spectroscope calorifique présente nécessairement un organe mobile permettant par des mouvements mesurés d'amener la fente de la pile à recevoir les diverses radiations du spectre. Dans les systèmes généralement usités, la pile seule se déplace normalement à la direction du rayon lumineux mis au minimum de déviation; dans celui que j'ai employé, la partie mobile porte la pile, une lentille et le second prisme, et se déplace en tournant autour de l'axe de l'appareil.

Quel que soit le système employé, les résultats qui précèdent permettent de dresser commodément et sûrement une courbe ayant pour abscisses les distances de la pièce mobile à une position fixe et pour ordonnées les longueurs d'onde correspondantes. Pour cela on installera, en avant

Fig. 4.

Courbe représentant la dispersion de double réfraction du quartz dans les spectres chimique, lumineux et calorifique. (Abscisses, longueur d'onde; ordonnées, valeurs de $(n' - n)$.



Spectre calorifique.

de la fente d'entrée, un système polariseur semblable à celui qui a été décrit plus haut, en faisant en sorte, pour atténuer les effets dus à la réflexion sur le prisme réfringent, que le plan de polarisation soit parallèle à l'arête de ce prisme. On prendra quelques lames parallèles de quartz analogues à celles qui m'ont servi; on les étudiera optiquement, et l'on en conclura leur épaisseur et l'ordre des bandes obscures successives qu'elles doivent fournir. Soient e l'épaisseur de l'une de ces lames et ν l'ordre d'une de ses bandes obscures froides; on déterminera sur le spectroscope la position de cette bande. On obtiendra la longueur d'onde correspondante en cherchant dans la courbe de la *fig.* 4, soit par tâtonnement, soit par une facile interpolation, un point tel que le produit de son ordonnée par e, divisé par son abscisse, soit égal à ν. La valeur de cette abscisse sera la longueur d'onde cherchée.

DE L'ACTION DE L'EAU SUR LES SULFURES MÉTALLIQUES;

PAR MM. PH. DE CLERMONT ET J. FROMMEL.

On a précédemment signalé la décomposition des sulfures métalliques en présence de l'eau bouillante [voir *Sur quelques propriétés générales des sulfures métalliques*, par MM. Ph. de Clermont et H. Guiot (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. LXXXV, p. 404)]. Par une série d'expériences variées et répétées un grand nombre de fois, on s'est assuré maintenant que cette décomposition est une dissociation des hydrates de ces mêmes sulfures amenée par la chaleur.

Les premiers essais ont porté sur le sulfure de manganèse; mis en suspension dans l'eau, il fournit, par l'ébullition, une quantité assez notable d'hydrogène sulfuré. La

réaction est en effet fort simple et s'exprime par l'équation suivante :

$$MnS + H^2O = MnO + H^2S.$$

D'autres sulfures placés dans les mêmes conditions se sont comportés de la même manière; un certain nombre d'entre eux, tels que les sulfures de fer, de cobalt, de nickel, d'argent, d'antimoine, d'arsenic et d'étain ont donné des quantités plus ou moins grandes d'hydrogène sulfuré par l'ébullition avec l'eau.

On se propose de faire voir dans ce travail : 1° que les sulfures ainsi traités se dissocient; 2° qu'avant la dissociation ils sont à l'état d'hydrates de sulfures. On examinera d'abord la question de la dissociation.

I.

Pour mesurer l'action de l'eau sur le sulfure de manganèse, on a pris 10 fois son poids atomique en milligrammes, soit $0^{gr},88$; après l'avoir mis en suspension dans 500^{cc} d'eau, on l'a fait bouillir, en ayant soin de remplacer sans cesse l'eau au fur et à mesure de son évaporation. On a adapté au ballon contenant le sulfure un réfrigérant dont l'extrémité plongeait dans une solution titrée d'iode renfermant $12^{gr},7$ d'iode par litre. En fractionnant de 100^{cc} en 100^{cc} la quantité d'eau distillée et en dosant chaque fois l'hydrogène sulfuré absorbé par la méthode sulfhydrométrique ordinaire, on a pu se rendre compte de la marche de la réaction. Avec $0^{gr},88$ de sulfure de manganèse et 500^{cc} d'eau, on a obtenu les chiffres suivants :

Centimètres cubes d'iode absorbés (correspondant chacun à $0^{gr},0016$ de soufre).

1,2,	1,0,	0,9,	1,0,	1,1,
1,0,	0,8,	0,9,	0,9,	0,7.

Jamais on ne peut recueillir dans l'iode la totalité de l'hydrogène sulfuré provenant de la décomposition du sulfure; une partie échappe en se détruisant et en donnant lieu à un dépôt de soufre dont il a été facile de constater la présence dans les tubes reliés au ballon. On ne prétend donc pas donner dans les Tableaux des chiffres représentant la quantité absolue d'hydrogène sulfuré dégagé, correspondant au volume du liquide recueilli : ce sont uniquement des quantités relatives qu'il conviendrait de multiplier par un nombre proportionnel pour obtenir les quantités réelles. Les chiffres obtenus, étant restés les mêmes dans les expériences faites dans des circonstances identiques, ont leur intérêt et donnent une image exacte de la marche du phénomène. C'est la seule chose qu'on ait eu en vue, et l'on ne s'est préoccupé en aucune façon, on le répète, de doser la totalité de l'hydrogène sulfuré dégagé.

Les chiffres fournis par le sulfure de manganèse sont à peu près constants pendant toute la durée de la réaction; on s'en est assuré en continuant l'opération jusqu'à décomposition complète du sulfure. On a constaté qu'en doublant ou triplant la quantité de sulfure, la quantité d'eau restant constante, ou bien en augmentant dans les mêmes proportions le volume d'eau sans modifier la quantité de sulfure, on retombait toujours sur les mêmes chiffres de dégagement d'acide sulfhydrique.

On a répété cette expérience avec le sulfure d'argent, qui a donné les chiffres suivants, encore plus constants que ceux que donne le sulfure de manganèse; $1^{gr},399$ de sulfure d'argent ont été employés, et l'on a recueilli par fraction de 100^{cc} :

Centimètres cubes d'iode absorbés.

1,0, 0,6, 0,5, 0,6, 0,6,
0,7, 0,7, 0,6, 0,5, 0,6.

Une autre série d'essais a été faite avec le trisulfure d'arsenic; ce corps ayant une tension de dissociation considérable (60 à 70 fois plus grande que celle du sulfure de manganèse), on a pensé que les résultats obtenus en le traitant seraient plus nets et plus concluants encore. Seulement, à cause même de cette grande tension, on a été obligé de réduire la quantité de sulfure employée; on n'en a pris que $0^{gr},165$; de plus on a fractionné l'eau distillée par 50^{cc} au lieu de 100^{cc}. Voici les chiffres obtenus :

A. — *Centimètres cubes d'iode absorbés.*

13,1, 9,6, 5,4, 3,7, 0,4.

Les chiffres de ce Tableau devant être comparés à d'autres on le désignera par la lettre A.

Au bout de la cinquième opération, tout le sulfure était décomposé, et il ne restait que de l'acide arsénieux sans trace de soufre. On a alors doublé la quantité d'eau pour une même quantité de sulfure, soit 1000^{cc} d'eau pour $0^{gr},165$ de sulfure, et les chiffres suivants ont été obtenus :

Centimètres cubes d'iode absorbés.

13,5, 9,2, 5,7, 1,3.

Ces chiffres sont presque identiques aux précédents, sauf cependant une légère augmentation au commencement de la réaction.

On a pris ensuite une quantité triple d'eau, soit 1500^{cc} pour $0^{gr},165$ de sulfure. Ce nouvel essai a donné les résultats suivants :

Centimètres cubes d'iode absorbés.

14,2, 8,2, 4,5, 0,9.

Ces chiffres diffèrent peu de ceux obtenus dans l'expérience qui précède, et il semble que l'on puisse mettre

les augmentations sur le compte de la différence d'action mécanique qu'exercent sur l'entraînement des gaz des quantités plus ou moins grandes de vapeur d'eau.

Si, dans les essais avec les sulfures de manganèse et d'argent, on a obtenu pendant un temps relativement très long des chiffres constants, c'est que, vu la faible tension de dissociation de ces sulfures, la quantité de matière était pendant longtemps supérieure à la quantité strictement nécessaire pour atteindre la limite de cette tension.

Pour le sulfure d'arsenic, la tension est beaucoup plus considérable; aussi, dans les essais dont il vient d'être question, la quantité de sulfure employée était infiniment trop faible pour obtenir la tension complète. Voilà pourquoi les chiffres vont toujours en diminuant suivant les règles d'une simple décomposition. En augmentant progressivement les quantités de sulfure d'arsenic, on est parvenu à obtenir un dégagement d'hydrogène sulfuré qu'il n'a pas été possible de dépasser, étant donnée une même quantité d'eau. Voici les résultats obtenus : 1000^{cc} d'eau pour 1^{gr},237 de sulfure d'arsenic; on a recueilli par fraction de 100^{cc} :

Centimètres cubes d'iode absorbés.

38,8, 23,1, 13,4.

On a ajouté 600^{cc} d'eau et l'on a distillé de nouveau en recueillant par fraction de 100^{cc} :

Centimètres cubes d'iode absorbés.

11,7, 10,7, 9,1, 7,7, 5,8.

On a ajouté encore 600^{cc} d'eau et l'on a distillé de la même manière :

Centimètres cubes d'iode absorbés.

8,2, 8,2, 6,3, 6,1, 5,3.

Un second essai a porté sur 2gr,474 de sulfure, le double de la quantité précédente. On a trouvé les chiffres suivants :

Centimètres cubes d'iode absorbés.

53,4, 35,0, 25,0, 19,3, 15,3.

Une dernière expérience faite avec 4gr,948 a donné des chiffres plus faibles :

Centimètres cubes d'iode absorbés.

42,1, 26,6, 21,4, 16,6, 12,4, 9,0.

Après avoir ajouté 600cc d'eau, on a obtenu la série suivante :

Centimètres cubes d'iode absorbés.

11,4, 10,4, 8,0, 8,2, 7,7, 6,6.

On a pris enfin la moitié du résidu, on y a ajouté 800cc, on a soumis à la dissociation et l'on a fractionné comme précédemment :

Centimètres cubes d'iode absorbés.

13,4, 12,6, 9,1, 7,6, 6,9, 6,3.

Ces différentes séries font voir qu'il y a un maximum de dégagement comme pour les autres sulfures; en effet, avec 2gr,474 on obtient le premier chiffre 53,4 et avec une quantité double seulement 42,1. En théorie, le maximum une fois atteint devrait se maintenir quelle que soit la quantité de sulfure qu'on pourrait ajouter. Ce n'est pas le cas ici; la quantité d'hydrogène sulfuré diminue sensiblement lorsqu'on augmente la proportion de sulfure. Il est permis d'attribuer cette anomalie à la formation, dès le commencement, de quantités relativement considérables d'acide arsénieux qui entravent ou plutôt ralentissent la dissociation du sulfure, comme il sera du reste expliqué plus loin.

On peut citer à l'appui de cette hypothèse la dernière expérience, où l'on a pris la moitié du résidu qui ne s'était pas encore dissocié : après avoir complété à 1000^{cc}, on a observé une grande augmentation dans la vitesse de dissociation. En effet, on a éliminé par cela même la moitié de l'acide arsénieux, et, par suite, la dissociation du sulfure a été entravée dans une proportion beaucoup plus faible.

On peut conclure des expériences faites avec les sulfures de manganèse, d'argent et d'arsenic que le rapport des masses d'eau et de sulfure mises en présence n'a pas d'action sur le dégagement d'acide sulfhydrique. C'est là un premier argument en faveur de la dissociation ; il en est un second tout aussi décisif.

Dans les conditions où l'on s'est placé, l'hydrogène sulfuré étant entraîné au fur et à mesure de sa formation, le dégagement continue jusqu'à décomposition complète de la matière. En vase clos, au contraire, le dégagement s'arrête dès que l'atmosphère de l'appareil est saturée ou plutôt dès que la limite de tension de dissolution est atteinte.

En effet, on a mis du sulfure d'arsenic et de l'eau dans un ballon, on y a adapté un réfrigérant ascendant terminé par un manomètre qui tenait lieu de fermeture, on a fait bouillir l'eau et l'on a constaté que la pression est restée nulle dans l'appareil pendant toute la durée de l'expérience, qui a été prolongée pendant quatre heures. L'hydrogène sulfuré qui s'était produit par la dissociation a été retenu par l'eau et s'est condensé avec elle, pour former de nouveau du sulfure avec l'acide arsénieux mis en liberté. Pour bien faire ressortir la différence qu'il y a entre ce cas de dissociation et une décomposition ordinaire, on s'est servi de l'appareil que l'on vient de décrire, et l'on y a introduit du sulfure d'antimoine et de l'eau. On a porté à l'ébullition, puis on a introduit deux à trois gouttes d'acide chlorhydrique ; immédiatement le manomètre a accusé une augmentation de pression dans l'appareil.

Ainsi, dans le premier cas, on a eu du sulfure d'arsenic susceptible de dégager par *dissociation,* en vase ouvert, des quantités considérables d'hydrogène sulfuré, tandis que, en vase fermé, il ne provoque aucune augmentation de pression. Dans le second cas, une quantité insignifiante d'hydrogène sulfuré dégagé par décomposition détermine une notable augmentation de pression.

Il est donc évident qu'on a affaire ici à un phénomène de dissociation, auquel donnent lieu les sulfures en se décomposant en présence de l'eau bouillante.

II.

On traitera maintenant la seconde question, à savoir que les sulfures qui se dissocient sont des hydrates. On a pris comme point de départ une expérience de dissociation faite avec 0^{gr},165 de sulfure d'arsenic en le précipitant, le lavant et le dissociant avant de l'avoir séché. Les chiffres obtenus avec 500^{cc} d'eau sont ceux qu'on a rapportés au Tableau A.

On a répété ces expériences avec du trisulfure séché à 125°, mis en suspension dans l'eau pendant quelques heures, puis ensuite dissocié.

Voici les chiffres trouvés :

Centimètres cubes d'iode absorbés.

7,3, 5,8, 3,4, 1,9, 0,7, 0,2.

Ces nombres sont notablement inférieurs à ceux que fournit le sulfure humide et prouvent que l'hydrate ne s'est formé que lentement. On a fait un troisième essai en prenant toujours 0^{gr},165 de ce même sulfure séché à 125°; on l'a placé avec de l'eau dans un matras muni d'un réfrigérant ascendant fermé par un manomètre, on l'a porté et maintenu à l'ébullition pendant huit à dix heures. Ce sulfure, ainsi traité et soumis ensuite à la dissociation, a donné

sensiblement les mêmes chiffres que le sulfure qui n'avait pas été séché ; ayant pu convenablement s'hydrater pendant cette longue ébullition, le sulfure a dû donner nécessairement les mêmes résultats que le sulfure humide.

Du reste, on a fait voir plus haut que c'était bien à une dissociation qu'on avait affaire. Or, qu'est-ce qu'un corps qui se dissocie? C'est un corps de composition complexe qui, sous l'action de la chaleur, se décompose, suivant certaines lois, en corps plus simples que lui. L'idée de dissociation ne comporte que l'existence d'un *seul* composé qui se décompose, comme par exemple l'hydrate de sulfure, et ce ne serait plus, à proprement parler, une dissociation, s'il y avait une double décomposition entre l'eau et les sulfures.

Les expériences qu'on vient de citer confirment donc ce qu'on a avancé au début de ce travail, à savoir que les hydrates de sulfures se dissocient par la chaleur. On peut aussi ajouter que les sulfures qui, par leur ébullition avec l'eau, ne donnent pas d'hydrogène sulfuré sont précisément ceux qui ne sont pas susceptibles de former des hydrates dans les conditions où l'on a opéré.

III.

Pour compléter les recherches précédentes, il eût fallu déterminer les quantités d'hydrogène sulfuré dégagées au-dessus et au-dessous de 100° pour vérifier si réellement ce dégagement d'hydrogène sulfuré est une fonction de la température, comme l'exige toute dissociation. Mais on a été obligé d'abandonner ces expériences, à cause de la grande difficulté qu'on a eue à obtenir des appareils employés un fonctionnement assez régulier dans ces conditions. On n'aurait pu donner aux chiffres une exactitude et une rigueur suffisantes.

On a seulement pu constater que le dégagement d'hy-

drogène sulfuré commence bien avant 100° lorsqu'on chauffe les sulfures en présence de l'eau dans le vide. Ainsi :

Le sulfure de fer fournit de l'hydrogène sulfuré à partir de				56°.
»	d'argent	»	»	89°.
»	d'antimoine	»	»	95°.
»	d'arsenic	»	»	22°.

Ces chiffres pourraient donner en quelque sorte le rapport des tensions de dissociation des différents sulfures.

Les faits précédents ayant été établis par un grand nombre d'expériences dont on n'a indiqué que les principales, on s'est occupé exclusivement du sulfure d'arsenic, qui a paru le plus intéressant, à cause de sa tension de dissociation, si considérable.

On s'est trouvé en face d'un premier fait qu'il a fallu expliquer. En fractionnant les produits d'ébullition du sulfure d'arsenic de 25^{cc} en 25^{cc}, au lieu de le faire par 50^{cc}, on a remarqué qu'il y avait un moment où le dégagement d'acide sulfhydrique, après avoir été très abondant, diminuait peu à peu, restait pendant un instant constant, puis continuait à suivre la marche normale. On a pensé que c'était l'acide arsénieux fourni au cours de la réaction qui amenait ces irrégularités de dégagement. On a pris comme terme de comparaison la dissociation de $0^{gr},165$ de trisulfure d'arsenic, puis on a étudié la dissociation de cette même quantité de sulfure additionnée de $0^{gr},111$ d'acide arsénieux cristallisé ordinaire ou bien de $0^{gr},111$ d'acide arsénieux obtenu par dissociation et resté en dissolution dans l'eau. Voici les chiffres obtenus.

Pour le sulfure seul, se reporter au Tableau A.

Sulfure additionné d'acide arsénieux cristallisé :

Centimètres cubes d'iode absorbés:

10,3, 9,8, 6,5, 3,5, 2,2.

Sulfure additionné de 0^{gr},111 d'acide arsénieux obtenu par dissociation :

Centimètres cubes d'iode absorbés.

7,9, 7,3, 6,8, 4,2, 2,5.

Il est permis de tirer deux conclusions de ces expériences. La première, c'est que l'acide arsénieux a une influence assez prononcée sur le dégagement d'acide sulfhydrique. On croit devoir expliquer cette action par la formation d'un oxysulfure d'arsenic dont la tension de dissociation serait moindre que celle du sulfure. En effet, si l'on opère avec du sulfure seul mis en contact avec de l'eau, et qu'on fasse bouillir le tout, le sulfure, étant seul au commencement, dégagera une quantité considérable d'acide sulfhydrique; puis petit à petit l'acide arsénieux, à mesure qu'il se formera, s'emparera d'une certaine quantité de sulfure pour produire un oxysulfure. Celui-ci se dissociant moins vite que le sulfure, il arrivera un moment où il restera seul dans le liquide, et ce moment coïncidera avec celui du minimum de dégagement d'hydrogène sulfuré qu'on a observé dans les expériences; puis, cet oxysulfure se dissociant à son tour, la réaction se termine par l'élimination de tout le soufre.

Ce qu'on peut conclure en second lieu des expériences rapportées plus haut, c'est que l'acide arsénieux cristallisé n'a pas la même action sur le sulfure que celui obtenu par dissociation et qu'il doit nécessairement exister entre eux une différence de constitution moléculaire. On s'est assuré, en effet, que c'était de l'acide arsénieux vitreux qu'on obtenait par dissociation.

Si l'on dissout dans de l'eau bouillante de l'acide vitreux et que l'on réduise la liqueur, l'acide cristallise par refroidissement et la cristallisation est accompagnée de lueurs phosphorescentes, ce qui n'a pas lieu si, à la place d'acide

vitreux, on fait dissoudre de l'acide cristallisé. On a répété cette expérience avec l'acide obtenu par dissociation, et la cristallisation a été accompagnée de lueurs phosphorescentes fort apparentes dans l'obscurité.

Le trisulfure artificiel obtenu par fusion, soumis à l'ébullition avec de l'eau, se dissocie aussi; voici les chiffres qu'on a obtenus en se plaçant dans les mêmes conditions qu'avec le sulfure d'arsenic préparé par précipitation (0^{gr},165 de sulfure et 500^{cc} d'eau, fractionnés par 50^{cc}) :

Centimètres cubes d'iode absorbés.

3,4, 2,1, 2,0, 1,7, 1,2, 0,9.

Le trisulfure naturel a donné des chiffres un peu plus forts que le sulfure artificiel.

Centimètres cubes d'iode absorbés.

5,5, 3,7, 2,0, 0,9.

Il existe, on le sait, un bisulfure naturel As^2S^2, le réalgar, qui se présente sous la forme de beaux cristaux rouges; on a cru devoir l'examiner également au point de vue de son action sur l'eau bouillante. Après l'avoir finement pulvérisé, on a cherché à le dissocier. Au commencement de l'opération on a recueilli une certaine quantité d'acide sulfhydrique; le dégagement a bientôt complètement cessé, quoique le sulfure se soit trouvé en grande quantité non décomposé dans le ballon. Il semble que le bisulfure ne se dissocie pas et que le dégagement insignifiant d'hydrogène sulfuré soit dû à la présence d'un peu d'orpiment qui a pu être mélangé à la masse du réalgar. Ce n'est là toutefois qu'une simple hypothèse que l'on se permet d'émettre pour expliquer le phénomène observé.

Pour compléter l'étude des sulfures d'arsenic, on a examiné la dissociation du pentasulfure.

Un certain nombre de chimistes ont contesté l'existence

du pentasulfure; or la dissociation pouvait éclaircir cette question. En effet, il était très plausible d'admettre l'équation suivante comme interprétant sa dissociation :

$$As^2S^5 + 5H^2O = As^2O^5 + 5H^2S.$$

La présence de l'acide arsénique dans la dissolution aurait en quelque sorte prouvé l'existence du pentasulfure. Seulement, on n'a jamais réussi à préparer le pentasulfure à l'état de pureté complète, soit par précipitation de l'acide arsénique, soit par celle des arséniosulfures, et l'on a toujours eu, comme produits de la dissociation, de l'acide arsénieux et du soufre libre. Du reste, le pentasulfure n'a aucun caractère qui puisse le distinguer d'un mélange de trisulfure et de soufre. On est donc porté à croire ou que le pentasulfure n'existe pas, ou qu'il est instable au point de ne pouvoir résister aux plus faibles agents de décomposition.

IV.

Comme on avait constaté, au cours de ces recherches, que l'acide arsénieux exerce une influence perturbatrice sur la dissociation du sulfure d'arsenic, on a tenté à plusieurs reprises d'en combattre l'effet et de l'éliminer au fur et à mesure de sa formation. On a essayé, par exemple, de le rendre insoluble au moyen d'une addition de magnésie. Or, lorsqu'on ajoute de la magnésie à de l'eau tenant en suspension du sulfure d'arsenic, celui-ci est presque instantanément décoloré et il se forme deux combinaisons : un sulfarsénite de magnésie $Mg^3 2(AsS^3)$ soluble dans l'eau et un arsénite $MgHAsO^3$ insoluble. Voici l'équation qui rend compte de cette réaction :

$$2As^2S^3 + 5MgO + H^2O = Mg^3 2(AsS^3) + 2MgHAsO^3.$$

Ce sulfarsénite soluble, qu'on peut séparer par filtration de l'arsénite insoluble, étant soumis à l'ébullition, se dissocie

et abandonne tout son soufre en se transformant en arsénite insoluble :

$$Mg^3 2(AsS^3) + 7H^2O = 2MgHAsO^3 + 6H^2S + MgO.$$

Une conséquence curieuse de ce fait se présente à l'esprit. On sait que, dans les cas d'empoisonnement par l'acide arsénieux, un des contre-poisons indiqués est la magnésie. Rien de mieux ; si réellement l'arsenic reste à l'état d'acide arsénieux dans l'organisme, l'arsénite qui se forme est en effet complètement insoluble. Mais, en supposant qu'une partie de cet acide arsénieux passe à l'état de trisulfure soit dans l'estomac soit dans les intestins, en administrant de la magnésie, dans ce cas, on rend soluble et assimilable ce sulfure, qui par lui-même n'aurait pas été actif.

Or cette transformation d'acide arsénieux en sulfure n'est pas une hypothèse ; on n'en mentionnera qu'un exemple. M. L.-A. Buchner [1] a constaté, en effet, dans les membranes intestinales d'une personne empoisonnée par l'acide arsénieux, la présence d'une certaine quantité de trisulfure à l'état d'une fine poudre jaune.

On voit donc que la magnésie n'est pas un antidote aussi efficace qu'on le supposait, puisqu'elle rend soluble précisément ce sulfure d'arsénic qui aurait plus ou moins échappé à l'absorption, à cause de son insolubilité.

L'hydrate de sesquioxyde de fer récemment préparé et humide n'a aucune action sur le sulfure d'arsenic ; il est par conséquent indiqué d'en faire usage dans les cas d'empoisonnement par l'acide arsénieux, de préférence à la magnésie.

V.

En résumé, on a établi jusqu'ici, dans ce travail, que les hydrates de sulfures se dissocient par la chaleur plus ou

---

(1) *Neues Repertorium der Pharmacie*, t. XVII, p. 386.

moins rapidement, suivant la tension particulière à chacun d'eux.

En examinant un certain nombre d'autres sulfures au même point de vue, on est arrivé aux résultats consignés dans le Tableau ci-joint :

Se dissocient.	Ne se dissocient pas.
Les sulfures de fer,	Les sulfures de cuivre,
» de nickel,	» de zinc,
» de cobalt,	» de mercure,
» d'antimoine,	» de cadmium,
» d'étain,	» d'or,
» d'arsenic,	» de platine,
» d'argent,	» de molybdène.

On appellera particulièrement l'attention du lecteur sur deux points importants : le sulfure d'arsenic, un des sulfures les plus stables et qui résiste si bien à une forte chaleur, est précisément celui dont la tension est la plus considérable; d'un autre côté, on voit que le sulfure de cuivre, qui s'altère si facilement et qu'on a tant de peine à préserver de l'oxydation, est un de ceux qui résistent absolument à l'action de l'eau.

Ce fait, qui pourrait paraître anormal, s'explique au contraire très aisément : le sulfure de cuivre ne peut pas former d'hydrate, et par suite ne donne pas d'hydrogène sulfuré lorsqu'on le fait bouillir avec l'eau; de plus, il n'exerce aucune action décomposante sur l'eau, malgré sa grande affinité pour l'oxygène.

VI.

Les sulfures alcalins et alcalino-terreux dégagent, on le sait, de l'hydrogène sulfuré au contact de l'eau plus ou moins chaude; on s'est proposé d'étudier l'intensité de cette décomposition. On a pris, en général, dix fois le

poids atomique du sulfure, et on l'a dissous dans 1000^{cc} d'eau. De cette manière on a pu comparer en quelque sorte les tensions de dissociation particulières à chaque sulfure. Les sulfures se dissocient tous à des degrés divers; pour établir le fait de la dissociation, on les a soumis à l'expérience du réfrigérant ascendant terminé par un manomètre, et l'on a toujours constaté que, quelle que fût la durée de l'ébullition, la pression restait invariablement nulle dans l'appareil.

Les sulfures ont donné des quantités plus ou moins grandes d'acide sulfhydrique, et le résidu était composé d'alcali libre et d'une quantité variable d'hyposulfite. L'alcali libre est le produit normal de la réaction; la production d'hyposulfite n'est qu'accidentelle et est due à l'intervention d'une certaine quantité d'air ou d'oxygène dissous dans l'eau pendant la durée de l'expérience. Il n'a pas été possible de se mettre complètement à l'abri de cette formation d'hyposulfite, tant est grande l'affinité du sulfure pour l'oxygène. On a été jusqu'à opérer dans une atmosphère d'hydrogène avec de l'eau bouillie; malgré ces précautions, il s'est constamment formé un peu d'hyposulfite. Néanmoins on a pu s'assurer que la quantité d'hyposulfite variait avec la quantité d'oxygène mise en présence du sulfure.

Voici un Tableau donnant la dissociation des différents sulfures. On a fractionné le liquide distillé de 100^{cc} en 100^{cc} et on a titré à l'iode chacune des portions recueillies.

Sulfure de potassium, $1^{gr},102$:

Centimètres cubes d'iode absorbés.

5,5, 5,2, 4,8, 4,5, 4,1, 3,7.

Sulfure de sodium, $0^{gr},78$:

Centimètres cubes d'iode absorbés.

4,3, 5,9, 5,1, 3,2, 2,7, 1,9.

Sulfure de lithium, $0^{gr},46$:

Centimètres cubes d'iode absorbés.

4,6, 3,9, 4,1, 4,0, 3,1, 3,2.

Sulfure de baryum, $1^{gr},692$:

Centimètres cubes d'iode absorbés.

5,1, 5,9, 5,3, 6,3, 5,6, 5,5.

Sulfure de strontium, $1^{gr},195$:

Centimètres cubes d'iode absorbés.

3,6, 3,6, 3,8, 3,5, 3,5, 3,3.

Le sulfure de calcium n'a pu être traité dans les mêmes conditions que les précédents, à cause de sa faible solubilité dans l'eau; avec $0^{gr},432$ de sulfure de calcium, on a obtenu les chiffres suivants :

Centimètres cubes d'iode absorbés.

2,9, 2,7, 2,8, 2,5, 2,6, 2,6.

A l'inspection des résultats relatifs aux sulfures, on remarque que, pour plusieurs d'entre eux, le dégagement va d'abord en augmentant, atteint un maximum, puis diminue régulièrement. On peut expliquer cette anomalie en supposant qu'il se forme au cours de la réaction un oxysulfure dont la tension, contrairement à ce qui a lieu pour le sulfure d'arsenic, est supérieure à celle du sulfure lui-même. Le maximum de dégagement d'acide sulfhydrique correspondrait à l'instant où toute la masse se trouve à l'état d'oxysulfure; ensuite la dissociation reprend son cours ordinaire et le dégagement de gaz diminue régulièrement. Cette interprétation n'a pu être contrôlée par des expériences autres que celles que l'on rapporte ici, mais l'hypothèse que l'on émet semble assez plausible pour pouvoir être admise.

On s'est occupé aussi de l'action qu'exerce l'eau bouillante sur les polysulfures de potassium et de sodium. Voici les chiffres qu'on a obtenus avec $0^{gr},5$ de polysulfure dissous dans 1000^{cc} d'eau et en fractionnant par 100^{cc}:

Polysulfure de potassium. — Centimètres cubes d'iode absorbés.

10,6, 9,4, 7,6, 4,7, 4,1, 3,2.

Polysulfure de sodium. — Centimètres cubes d'iode absorbés.

12,3, 9,2, 7,4, 5,6, 3,7, 2,0.

Le dégagement assez abondant d'acide sulfhydrique auquel cette réaction donne lieu, comme on le voit, ne présente pas les caractères d'une dissociation. En effet, au réfrigérant ascendant la pression va toujours en augmentant. La décomposition a lieu, comme on le sait, selon l'équation ($M = Na = K$)

$$M^2S^5 + 3H^2O = 3H^2S + S^2O^3M^2.$$

On trouve dans le résidu exclusivement de l'hyposulfite et un peu de soufre libre. La réaction inverse, à savoir la régénération du polysulfure par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'hyposulfite, n'étant pas possible, on ne saurait admettre que la décomposition des polysulfures par l'eau est une dissociation.

VII.

On est porté à croire que l'action de certains bains minéraux ne s'explique bien qu'en tenant compte des courants électriques qui y prennent naissance et que leur efficacité est dans une certaine limite proportionnelle à l'intensité de ces courants. A.-C. Becquerel (1) a constaté

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIV, p. 146.

dans ses expériences que les monosulfures déterminent des courants plus énergiques que les polysulfures : la force électromotrice d'une solution aqueuse de persulfure de potassium à 15° B. étant représentée par 163, celle du monosulfure de sodium à 15° B. le sera par 248. Ces observations concordent avec des faits de pratique, ainsi que le signale M. Onimus (¹); en effet, selon lui, quelques médecins ont obtenu plus d'effets par l'emploi des bains sulfureux en remplaçant par des monosulfures les polysulfures employés d'ordinaire.

Ces remarques nous ont amené à penser que peut-être l'hydrogène sulfuré mis en liberté à la température du bain avait une certaine influence thérapeutique, que l'action était proportionnelle à la quantité de ce gaz et que de plus celle-ci croissait avec la force électromotrice développée. Pour élucider la question, on a fait les expériences suivantes. On s'est placé autant que possible dans les conditions que présente un bain sulfureux ordinaire sous le rapport de la densité du liquide et de la température, on a pris 50^{cc} d'une dissolution de monosulfure de sodium à 40° B. et on les a étendus à 500^{cc}; on a chauffé dans un ballon à 34° et, arrivé à cette température, on a versé au moyen d'un entonnoir à robinet un excès de chlorure de manganèse parfaitement neutre. A ce moment on a refroidi énergiquement, afin d'empêcher le sulfure de manganèse formé de dégager lui-même un peu d'hydrogène sulfuré. Tout le soufre du sulfure de sodium existant a ainsi été précipité à l'état de sulfure de manganèse, et il est resté dans le matras tout l'hydrogène sulfuré qui avait été mis en liberté, grâce à l'élévation de température à 34°. Puis on a fait passer pendant plusieurs heures un courant de gaz hydrogène pour entraîner l'hydrogène sulfuré libre, qui a été recueilli dans une dissolution titrée d'iode. On a

---

(¹) *Revue scientifique*, numéro du 2 mars 1878, p. 829.

ainsi obtenu $0^{gr},0118$ d'hydrogène sulfuré. L'expérience effectuée avec le polysulfure de potassium dans les mêmes conditions a conduit à $0^{gr},0206$ d'hydrogène sulfuré. Deux observations successives ont donné des résultats sensiblement identiques. Ces chiffres qui n'ont rien d'absolu, font voir néanmoins que les quantités d'hydrogène sulfuré dégagées par le persulfure et le monosulfure sont entre elles comme 2 est à 1. Le polysulfure étant moins efficace au point de vue médical que le monosulfure et sa force électromotrice étant moindre aussi que celle du monosulfure, nos expériences nous permettent de conclure que la quantité d'hydrogène sulfuré que renferme une eau sulfureuse n'est pas, au moins dans le cas donné, proportionnelle à l'action thérapeutique et à l'intensité du courant électrique.

DU POUVOIR REFROIDISSANT DE L'AIR AUX PRESSIONS ÉLEVÉES;

PAR M. AIMÉ WITZ.

Les pouvoirs refroidissants des gaz ont été étudiés par Dulong et Petit, dans leur mémorable travail *Sur les lois de la communication de la chaleur* [1]. Ils ont établi que la quantité de chaleur enlevée à chaque instant à un corps par le gaz ambiant ne dépend que de l'excès de température de ce corps sur le milieu et de la tension du fluide. Appelant ε l'excès de température et p la pression, la vitesse de refroidissement de l'air est représentée par l'expression

$$v = np^{0,45}\,\varepsilon^{1,233},$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. VII, p. 337-367; 1817.

dans laquelle n est une constante relative au corps mis en expérience et à la nature du gaz.

Les savants physiciens avaient opéré dans l'air sous les pressions de 90^{mm}, 180^{mm}, 360^{mm} et 720^{mm}, croissant suivant une progression géométrique dont la raison est 2; il ressortit de leurs expériences que les pouvoirs refroidissants correspondants croissaient suivant une autre progression géométrique dont la raison était de 1,366, d'où l'on put déduire sans peine que ces pouvoirs variaient proportionnellement à la puissance 0,45 de la pression.

L'exactitude de cette loi a été vérifiée pour l'air, du moins entre 90^{mm} et 760^{mm} de pression, par MM. de la Provostaye et Desains dans leurs Mémoires *Sur le rayonnement de la chaleur*, publiés dans ce Recueil ([1]). Les vitesses qu'ils observèrent répondaient à la formule de Dulong « d'une manière satisfaisante »; mais, dans l'air raréfié, à partir d'une pression dont la valeur varie avec les dimensions relatives du thermomètre et de l'enceinte, « la loi se complique et change. Le changement, d'abord sensible sous les faibles pressions, s'étend peu à peu à toutes celles que l'on considère, et l'une des manifestations les plus curieuses de cette altération de la loi consiste en une sorte d'indépendance qui s'établit entre le pouvoir refroidissant de l'air et de la pression dans certaines limites ».

Ayant construit la courbe des vitesses de refroidissement dans les divers gaz aux différentes pressions, MM. de la Provostaye et Desains constatèrent que dans toutes les enceintes et dans tous les gaz, aussi bien que dans l'air, la courbe présente des inflexions *simples ou multiples*, inconciliables avec la loi de Dulong et Petit.

Ce résultat, entièrement inattendu, observé surtout aux

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVI, p. 337-425 (1846), et t. XXII, p. 358-431 (1848).

pressions faibles, devait-il être imputé à une perturbation occasionnée par les courants gazeux, qui s'exagèrent à mesure que l'élasticité diminue et peuvent à un certain moment équilibrer l'influence d'une diminution de la pression, ou bien fallait-il se résigner à ne plus voir dans la loi de Dulong et Petit qu'une expression empirique des faits entre les limites strictes de l'observation, 90^{mm} et 720^{mm}? Les illustres maîtres s'étaient-ils trompés en croyant formuler des relations générales?

Il faut reconnaître aujourd'hui qu'il n'y a aucune raison d'admettre *a priori* que les vitesses relatives aux pressions inférieures à 90^{mm} ou supérieures à 720^{mm} soient représentées par la formule $np^{0,45}\,\varepsilon^{1,233}$. On sait en effet déjà que la formule de Dulong cesse d'être exacte pour les grands excès. Une divergence de même ordre peut donc se produire aux limites extrêmes de pression : comme nous venons de le voir, le fait est parfaitement constaté aux basses pressions. Or des recherches que j'ai entreprises *Sur l'effet thermique des parois d'une enceinte sur les gaz qu'elle renferme* [1] m'ont amené à conclure de même aux pressions élevées : j'ai pu représenter les vitesses de réchauffement de l'air par la fonction $n\mathrm{P}^{-0,55}$, déduite de la formule de Dulong, jusqu'à 900^{mm} de pression; mais, dès 1552^{mm}, la divergence entre les vitesses observées et les vitesses calculées de la sorte devint assez considérable pour m'autoriser à douter de l'exactitude de la loi aux pressions supérieures.

Il était indiqué dès lors d'entreprendre des recherches directes sur cette importante question. Encouragé et dirigé par les bienveillants conseils de M. P. Desains, j'ai déterminé les pouvoirs refroidissants de l'air entre 760^{mm} et 6400^{mm}; les résultats obtenus sont assez nets pour que je

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XV, p. 433-529; décembre 1878.

croie devoir les publier. Cette question offre le plus grand intérêt, et je ne sais pas qu'aucun physicien ait encore entrepris des recherches dans cette voie; ce travail est donc entièrement neuf.

Avant d'exposer les résultats des expériences, nous décrirons d'abord les méthodes et les appareils mis en œuvre, et nous les soumettrons au criterium de l'expérience, en leur demandant la vérification des lois de Dulong et Petit entre les limites de pression où elles sont indiscutables.

I. — Description des appareils.

Il est nécessaire de décrire avec le plus grand soin :

1° L'enceinte dans laquelle est renfermé le gaz dont il s'agit de déterminer le pouvoir refroidissant;

2° Le corps soumis au refroidissement;

3° Le thermomètre qui en mesure les variations de température;

4° L'appareil chronométrique.

L'enceinte est le cylindre même que j'avais fait construire pour étudier l'effet thermique des parois et dont la description a été donnée dans ce Recueil [1]; il est de fonte et calculé de telle sorte qu'il puisse résister à une pression intérieure de 10^{atm}.

J'ai opéré dans l'enveloppe de $0^{\text{m}},2$ de diamètre et $0^{\text{m}},4$ de hauteur, d'environ 13^{lit} de capacité. La paroi, soigneusement alésée, était recouverte de noir de fumée mat, dont le pouvoir absorbant est regardé comme absolu et le pouvoir réflecteur nul. Malgré des joints et des robinets nombreux, cet appareil est resté parfaitement étanche à la pression de 6400^{mm}. La pression était mesurée par un manomètre à air libre de 4^{m} et un manomètre à air comprimé dûment contrôlé.

---

(1) *Loc. cit.*, 5e série, t. XV, p. 452.

Dulong et Petit, et après eux MM. de la Provostaye et Desains, soumettaient au refroidissement un thermomètre qui marquait lui-même sa température. Ce thermomètre était chauffé dans un moufle, puis on le portait rapidement dans l'enceinte, où l'on amenait le gaz à la tension voulue.

Cette manœuvre était longue et difficile, partant mal appropriée à l'étude des hautes pressions. Sur le conseil de M. Desains, je résolus d'établir à demeure dans l'enceinte le corps dont il s'agissait d'observer le refroidissement.

A cet effet, on me construisit une sorte d'enveloppe thermométrique en fer mince, composée d'un godet cylindrique de $0^m,054$ de longueur sur $0^m,027$ de diamètre et d'un tube de $0^m,008$; ce petit appareil était destiné à recevoir du mercure chaud. Le tube traversait le couvercle et se trouvait disposé verticalement dans l'axe du cylindre, soutenant le godet à mi-hauteur. Un thermomètre plongeait dans le métal liquide; sa tige graduée dépassait le tube. L'observation du refroidissement du mercure se faisait par ce thermomètre; l'opération étant achevée, il suffisait, pour en recommencer une autre, de retirer ce mercure au moyen d'un siphon et d'une petite pompe, et d'en reverser d'autre, chauffé préalablement, le vide ou la pression restant maintenue d'une expérience à l'autre.

Le godet à mercure était entièrement rempli par 200^{gr} de ce métal, le réservoir du thermomètre y plongeant. La surface extérieure de ce petit cylindre, géométriquement semblable au grand, était noircie; le tube, au contraire, était poli, mais entouré d'une enveloppe de drap qui l'isolait du contact de l'air. De la sorte étaient supprimées les corrections relatives aux pertes de chaleur par la tige, corrections dont MM. de la Provostaye et Desains avaient démontré la grande importance.

Le volume du godet était environ quatre cents fois

moindre que celui de l'enceinte; nous ne sommes donc pas éloignés des proportions relatives choisies par MM. de la Provostaye et Desains dans une partie de leur travail. Le réservoir de leur thermomètre était une sphère de $0^m,03$ de diamètre, et l'enceinte un ballon de même forme, de $0^m,24$.

La masse du thermomètre était peu considérable, relativement à celle du mercure exposé au refroidissement, et l'on admettra sans peine que l'instrument donnait avec une précision suffisante la température moyenne du liquide, quel que fût, dans ce liquide, le mode de distribution intérieure de la chaleur. Dans cette vue, le réservoir du thermomètre avait été construit long et fin et d'une hauteur égale à celle du godet.

Voici, du reste, les dimensions des deux instruments qui ont été employés :

	Thermomètres	
	n° 1.	n° 2.
	mm	mm
Diamètre du réservoir	3	2,5
Hauteur »	55	55
Longueur moyenne d'une division..	1,5	1,4
Trait correspondant à 0°..........	58,1	81,7
» » à 100°........	178,2	295,1
Valeur moyenne d'une division....	0°,833	0°,468

Ces deux thermomètres furent l'objet des plus minutieuses études : calibrage des tiges, détermination des points 0 et 100, observation continue des déplacements du zéro, tout a été exécuté suivant les prescriptions formulées dans ces *Annales* (¹) par MM. Isidore Pierre et Berthelot.

(¹) *Sur la marche comparative des thermomètres à mercure formés par des verres différents,* 3e série, t. V, p. 527; 1842. — *Méthodes calorimétriques,* 4e série, t. XXIX, p. 107; 1873.

MM. de la Provostaye et Desains ont corrigé les températures observées en tenant compte de la rentrée du mercure froid dans le réservoir et du changement de masse, ainsi que de la variation de capacité calorifique résultant de l'abaissement de température; ces corrections, nécessaires quand il s'agit de déterminer avec rigueur des vitesses absolues, peuvent être omises dans un travail institué dans le but d'établir les vitesses relatives correspondant à des tensions différentes de l'air. MM. de la Provostaye et Desains ont constaté en effet [1] que, en ne faisant subir aucune correction aux vitesses, leur ensemble se trouve toujours bien représenté par la formule de Dulong et Petit. Une correction de température était cependant imposée : il fallait tenir compte de ce que le réservoir seul du thermomètre, et non sa tige, plongeait dans le mercure; de ce chef, la température observée devait être augmentée de quantités qui ne sont plus négligeables, attendu qu'elles peuvent dépasser 3° pour 100. On peut calculer un terme de correction; mais il m'a paru préférable de le déterminer expérimentalement en observant tour à tour le thermomètre à 0° et à 100°, le réservoir étant seul plongé dans la glace ou la vapeur d'eau : le mercure s'arrête en un point qui répond aux points 0 et 100 corrigés.

La température variable du mercure étant connue par l'observation des mouvements du thermomètre, il restait à évaluer la température constante du milieu, pour en déduire les excès par différence. Dans ce but, un thermomètre était plongé dans un bain d'eau, de plus de 40^{lit}, qui entourait le réservoir de la pompe de compression. Grâce à l'orientation de la salle où j'opérais, la température de ce bain ne variait guère que de quelques dixièmes de degré par jour. Cette constance pouvait être admise

---

(1) *Loc. cit.*, 3e série, t. XVI, p. 379.

a fortiori pour l'énorme masse de 250^{kg} de fonte qui formait le cylindre à double enveloppe.

Pour mesurer le temps, Dulong et Petit se servaient, ainsi que MM. de la Provostaye et Desains, d'une montre à secondes. La plus grande rigueur étant nécessaire dans l'appréciation de cet élément, on ne saurait trop exiger de précision de l'instrument; j'ajouterai qu'on ne peut trop rechercher de facilités pour l'expérimentateur, ni lui ménager trop d'aises dans son travail; le succès dépend de la préparation, dans des expériences aussi délicates. Or j'avais cru d'abord qu'une petite trotteuse à pointage de Salleron serait d'un emploi commode; mais l'observation de longs intervalles de temps, dépassant parfois 800^s, entraînait une certaine confusion dans les marques, et ce pouvait devenir une source d'erreurs. Je préférai revenir à l'appareil enregistreur de Morse et au pendule interrupteur que j'avais employé dans mon premier travail. La main appuyée sur le manipulateur, l'œil appliqué à la lunette, on note par une pression le passage du mercure aux traits que l'on vise. Un point est marqué sur le papier qui se déroule, entre les lignes équidistantes que trace le pendule à chaque seconde; il n'y a qu'à compter ces lignes pour connaître le nombre de secondes et à diviser l'intervalle entre lequel tombe le point pour en déduire le $\frac{1}{10}$ de seconde. La détermination est rigoureuse, et, de plus, aucune confusion n'est possible; la méthode présente en outre l'immense avantage de fournir des diagrammes qui font foi du nombre d'expériences et de leur réussite; on peut les conserver comme des documents justificatifs à l'appui du travail. Soixante-huit expériences ont été faites sur l'air dans ces conditions, à des pressions différentes, et les diagrammes en sont réunis et catalogués.

II. — Marche des opérations et méthode de calcul.

La marche des opérations se déduit sans peine de ce qui précède.

Les 200^{gr} de mercure, pesés avec soin, étaient chauffés dans une cuiller en fer, puis versés, toujours à même température, dans le godet central. Le thermomètre y était immédiatement plongé, et l'on observait ses variations de température à l'aide d'une lunette placée à près de 1^m du cylindre. Les passages du mercure étaient notés de cinq en cinq ou de dix en dix divisions au chronographe.

Le mercure étant refroidi, on le tirait du godet, puis on attendait vingt-cinq minutes, afin de permettre à l'enceinte de reprendre un état identique à celui qu'elle possédait au début de l'expérience. On recommençait dès lors, en s'efforçant de reproduire avec la dernière minutie les détails en apparence les plus insignifiants de l'expérience. C'est une condition essentielle de ce travail, dans lequel le refroidissement total est un effet très complexe du rayonnement, du contact de l'air et de la conductibilité du métal qui soutient le godet, causes multiples dont une seule est étudiée, les autres devant être éliminées et, par suite, rester constantes.

L'expérience fournissait donc les intervalles de temps correspondant à une série d'excès équidistants.

La formule de Newton,

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_1 e^{-ax},$$

peut être employée très-correctement pour lier les temps et les excès, si toutefois l'excès final ε_2 ne diffère de l'excès initial ε_1 que de 4° à 5°. Cette formule donne

$$a = \frac{\log \varepsilon_1 - \log \varepsilon_2}{x \log e},$$

d'où

$$v = a\varepsilon.$$

Le temps x ne saurait être exprimé avec trop de précision; il était donc indiqué de recommencer les expériences un grand nombre de fois, dans les mêmes conditions, pour calculer x à l'aide de moyennes. Cette répétition des expériences, indispensable en tout travail pour augmenter la certitude des observations, était plus nécessaire encore dans le cas présent, car le mercure soumis au refroidissement ne restait pas identique à lui-même d'une expérience à l'autre, puisqu'il fallait le renouveler chaque fois. Quelque soin qu'on prît à purifier le mercure, à le peser, à le chauffer, à le verser, il devait toujours se glisser quelque inégalité entre deux expériences consécutives. Une moyenne pouvait seule éliminer cette cause d'erreur.

Voici de quelle manière s'exécutait le calcul de cette moyenne. Les temps des passages du mercure à des températures fixes étant relevés sur le diagramme, on construisait une courbe à très grande échelle en portant les excès en abscisse et les temps en ordonnée; la seconde était représentée par une longueur de 4^{mm}. Les courbes données par six ou huit expériences répétées dans les mêmes conditions se superposaient plus ou moins bien, mais elles étaient parallèles. Une courbe moyenne était tracée entre elles avec une certitude d'autant plus grande que les résultats observés avaient été plus voisins; on s'astreignait, du reste, à poursuivre une série d'expériences jusqu'à ce que ce résultat fût obtenu.

Telle est la méthode d'observation et de calcul qui a été adoptée; elle semble à l'abri de toute critique, et cependant j'ai jugé indispensable de la soumettre au contrôle de l'expérience.

III. — Contrôle de la méthode.

Il était facile de contrôler l'exactitude de ces procédés d'observation en les appliquant à la recherche de l'in-

fluence de la pression sur le pouvoir refroidissant de l'air entre les limites où les lois de refroidissement sont établies d'une manière indiscutable, c'est-à-dire entre 50^{mm} et 760^{mm}. Il s'agissait de retrouver 0,45 pour valeur de l'exposant de la pression.

Ce travail préparatoire avait d'autre part pour résultat de faire connaître la part qui revient au contact du gaz dans la vitesse totale observée ; cette vitesse étant, de plus, fonction du rayonnement et de la conductibilité du récipient du mercure, il importe de pouvoir séparer ces deux effets de l'effet de contact.

Or voici les vitesses totales observées aux pressions de 760^{mm}, 405^{mm} et 50^{mm} :

	Vitesses.			
Excès.	$p = 760^{mm}$.	$p = 405^{mm}$.	$p = 50^{mm}$.	$\Delta(760 - 50)$.
90°.......	0,1870	»	0,1483	0,0387
75........	0,1277	»	0,0998	0,0279
60.......	0,0872	0,0813	0,0666	0,0206
45........	0,0581	0,0528	0,0430	0,0151

D'après Dulong, nous devons avoir

$$\frac{V_{760} - v_{50}}{V_{760} - v'_{405}} = \frac{0,760^{0,45} - 0,050^{0,45}}{0,760^{0,45} - 0,405^{0,45}}.$$

Le deuxième membre de l'équation est égal à 2,862. Effectuant le calcul du premier membre pour un excès de 45°, nous trouvons

$$\frac{0,0581 - 0,0430}{0,0581 - 0,0528} = \frac{0,0151}{0,0053} = 2,849.$$

Cette concordance est remarquable. On ne pourrait l'exiger aussi parfaite pour des excès plus considérables, où une erreur de quelques dixièmes de seconde dans l'expérience entraînerait une variation très sensible dans la valeur de la fraction ; elle est cependant encore satisfaisante à 60°.

Mais nous trouvons une autre vérification relative à la loi des excès. En effet, la différence des vitesses du refroidissement qui répondent à un certain excès, à des pressions différentes, représente l'effet de l'air, car l'effet du rayonnement et de la conductibilité disparaît par soustraction. On peut donc écrire

$$\Delta\varepsilon = K\varepsilon^{1,233},$$
$$\Delta\varepsilon' = K\varepsilon'^{1,233},$$

d'où

$$\frac{\log \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta\varepsilon'}}{\log \frac{\varepsilon}{\varepsilon'}} = 1,233.$$

Or nous trouvons, pour 90° et 45°,

$$\frac{\log \frac{387}{151}}{\log 2} = 1,35,$$

pour 60° et 45°,

$$\frac{\log \frac{206}{151}}{\log 1,333} = 1,08.$$

Moyenne des deux valeurs : 1,21.

Le même résultat a été obtenu par MM. de la Provostaye et Desains : « Le plus souvent, lisons-nous dans leur savant Mémoire ([1]), les nombres obtenus oscillent sans règle entre 1,20 et 1,26; dans le cas des surfaces vitrées ou *noircies*, les écarts peuvent être plus considérables, et la moyenne semble devenir arbitraire : nous avons cru pourtant devoir l'adopter encore. Sa valeur est toujours 1,23. Elle satisfait bien aux observations, et, pour expliquer les oscillations les plus grandes, il suffit d'admettre sur l'une des quatre vitesses dont on a fait usage pour

---

([1]) *Loc. cit.*, p. 345.

chaque détermination, une erreur de l'ordre de celles qui affectent inévitablement les résultats. »

Les lois des pressions et des excès sont donc vérifiées; nous n'en conclurons pas que ces lois sont justes, mais nous invoquons cette concordance comme une justification de la méthode employée.

Pour pouvoir désormais tirer parti de l'instrument que nous possédons, il suffira de déduire de ces expériences préliminaires la valeur de n, coefficient constant dans le terme $np^{0,45}\varepsilon^{1,233}$. Nous avons en effet

$$\Delta = n\left(0,760^{0,45} - 0,050^{0,45}\right)\varepsilon^{1,233}.$$

Nous en déduisons :

n_{90}	0,000241
n_{75}	0,000218
n_{60}	0,000212
n_{45}	0,000221
Moyenne	0,000223

Calculant maintenant le terme $np^{0,45}\varepsilon^{1,233}$ pour la pression de 760^{mm} et les excès de $90°$, $75°$, $60°$ et $45°$, et retranchant la valeur trouvée de la vitesse totale, nous obtenons, pour exprimer la vitesse due aux actions autres que celles du contact de l'air :

A 90°	0,1364
A 75°	0,0873
A 60°	0,0565
A 45°	0,0366

Tous ces chiffres sont relatifs au thermomètre n° 1; le n° 2, dont le réservoir présentait avec le premier une légère différence de masse, a donné pour n une valeur moyenne égale à 0,000217; les vitesses à retrancher des vitesses totales pour mettre en évidence l'action de l'air deviennent dès lors :

A 60°	0,0585
A 45°	0,0383

Une dernière vérification restait à faire. Elle portait uniquement sur les calculs, nullement sur les observations, et consistait à comparer les vitesses calculées par la formule aux différences obtenues après soustraction des quantités précédentes. La concordance est très satisfaisante :

Excès.	VITESSES. $p = 405^{mm}$. Calculées.	$p = 405^{mm}$. Observées.	$p = 50^{mm}$. Calculées.	$p = 50^{mm}$. Observées.
°	°	°	°	°
90	»	»	0,0149	0,0134
75	»	»	0,0119	0,0122
60	0,0231	0,0246	0,0090	0,0089
45	0,0162	0,0162	0,0063	0,0069

IV. — Résultats des expériences.

Le résultat des expériences effectuées sur l'air à diverses pressions comprises entre 760^{mm} et 6400^{mm} est exposé d'une manière synoptique dans les deux Tableaux suivants :

Première série. — *Thermomètre n° 1.*

Excès.	Vitesses. $p = 760^{mm}$.	$p = 1520^{mm}$.	$p = 3040^{mm}$.	$p = 6080^{mm}$.
°	°	°	°	°
90	0,052	0,086	0,134	»
75	0,040	0,062	0,087	»
60	0,029	0,045	0,062	0,084
45	0,021	0,030	0,043	0,057
Rapport moyen des vitesses	1,57	1,46	1,35	
Rapport des pressions	2	2	2	
Exposant de la pression	0,65	0,54	0,44	

SECONDE SÉRIE. — *Thermomètre n° 2.*

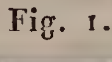
Excès.	Vitesses. $p=800^{mm}$.	$p=1200^{mm}$.	$p=1600^{mm}$.	$p=2000^{mm}$.	$p=3200^{mm}$.	$p=6400^{mm}$.
60°	0°,031	0°,038	0°,049	0°,056	0°,071	0°,097
45	0,021	0,025	0,032	0,035	0,046	0,062
Rapport moyen des vitesses.		1,53		1,44		1,36
Rapp. des pressions		2		2		2
Exposant		0,61		0,53		0,44
Rapport moyen des vitesses.	1,21	1,29	1,12	1,29		
Rapp. des pressions	1,50	1,33	1,25	1,60		
Exposant	0,45	0,85	0,54	0,52		

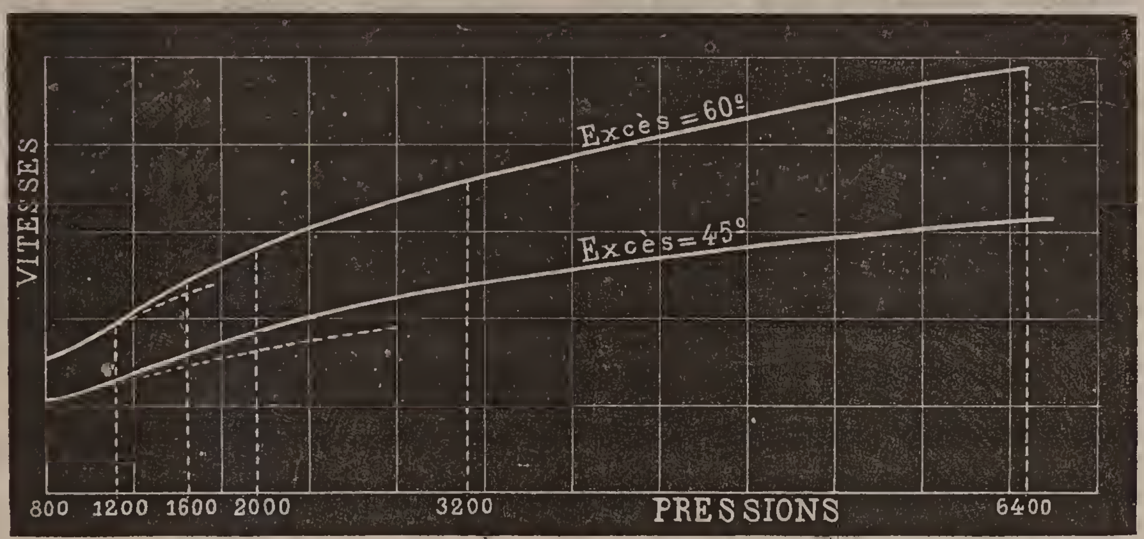
Les résultats de la première série d'expériences, entreprises avec le thermomètre n° 1, étaient assez concordants pour qu'on pût en déduire que la loi de Dulong cessait d'être applicable vers 1520^{mm}; de 760^{mm} à 1520^{mm}, l'exposant de la pression a passé de la valeur 0,45 à la valeur 0,65; de 1520^{mm} à 3040^{mm}, il devient 0,54, et 0,44 de 3040^{mm} à 6080^{mm}.

Les expériences de la seconde série donnent 0,61, 0,53 et 0,44. Ces chiffres sont très voisins des premiers; mais cette seconde série, faite avec un thermomètre plus sensible, n'avait pas seulement pour objet de contrôler les premiers résultats et de les confirmer : les expériences ont été dirigées vers le but spécial d'étudier de plus près la variation de la loi entre 800^{mm} et 2000^{mm}. A cet effet, j'ai opéré entre des limites plus resserrées, 800^{mm}, 1200^{mm}, 1600^{mm} et 2000^{mm}. Il ressort du second Tableau que la loi de Dulong représente encore les faits de 800^{mm} à 1200^{mm}; mais de 1200^{mm} à 1600^{mm} se produit une modification rapide, et

l'exposant monte à 0,85. La courbe des vitesses présente donc un point d'inflexion vers cette pression. La valeur de l'exposant diminue aussitôt, il est vrai : de 1600mm à 2000mm, elle est égale à 0,54 et elle tend à se rapprocher de la valeur 0,45, qu'elle atteint vers 6400mm.

La représentation graphique des vitesses de refroidissement correspondant à un même excès, sous des pressions différentes, rend plus sensible la marche du phénomène : les courbes tracées en trait plein sont celles des vitesses vraies ; les courbes en trait pointillé représentent


Fig. 1.



la fonction $p^{0,45}$. On voit que ces courbes sont communes jusqu'à 1200mm ; à partir de là, la courbe vraie se relève, mais dès 2000mm sa concavité est tournée vers l'axe des pressions, comme on l'observe pour la courbe de Dulong.

Le fait que je signale paraît devoir intéresser également la théorie pure et la Physique appliquée. Rapproché des curieuses découvertes de MM. de la Provostaye et Desains, il est de nature à mettre les savants en garde contre toute extension de la loi de Dulong hors des limites entre lesquelles elle a été déterminée ou vérifiée.

Il semble impossible de donner une explication des anomalies que présente la loi du refroidissement dans les gaz ; il faudrait pouvoir apprécier l'influence de la mobilité des

gaz sur leur pouvoir refroidissant, et connaître la relation qui existe entre la mobilité des molécules du fluide et sa tension. Malheureusement nous ne possédons encore aucune donnée sur ce point.

Peut-être l'étude des pouvoirs refroidissants des autres gaz, et surtout des vapeurs, pourrait-elle cependant jeter un peu de jour sur cette question si obscure. Des expériences dont l'acide sulfureux a déjà été l'objet ne permettent pas encore de formuler une loi pour ce gaz; mais elles doivent être poursuivies jusqu'aux pressions les plus élevées, et l'on ne peut douter qu'il ne se révèle pour cette vapeur saturée des résultats imprévus et peut-être fructueux.

RECHERCHES SUR LES MATIÈRES COLORANTES DE LA GARANCE;

Par M. A. ROSENSTIEHL.

QUATRIÈME ET DERNIER MÉMOIRE [1].

LA PURPUROXANTHINE.

Historique. — MM. Schützenberger et Schiffert, en effectuant en 1864 leur belle analyse immédiate de la purpurine commerciale, y ont découvert une petite quantité d'une substance jaune, teignant mal les mordants d'alumine en jaune orangé et ayant la composition centésimale de l'alizarine ou d'un hydrure de cette dernière. M. Schützenberger a réussi à produire cette matière, qu'il appelle *purpuroxanthine,* artificiellement en réduisant la purpu-

[1] *Annales de Chimie et de Physique,* t. IV, p. 311-335; t. VII, p. 546-554; t. XIII, p. 248-264.

rine soit par l'acide iodhydrique, soit en solution alcaline par l'oxyde stanneux ([1]).

En 1872, j'ai montré que la purpuroxanthine bouillie avec une dissolution alcaline concentrée se transforme, vers 135 degrés C. en purpurine ([2]).

En 1874, j'ai indiqué un mode de préparation avantageux de ce corps; j'en ai publié des analyses qui ne laissent aucun doute sur son isomérie avec l'alizarine, puis j'ai étudié sur elle l'action des agents réducteurs; c'est ainsi que je l'ai transformée successivement en $C^{14}H^{10}O^{4}$, puis en $C^{14}H^{10}$, $C^{14}H^{12}$, $C^{14}H^{16}$ ([3]).

En 1875, MM. Liebermann et Fischer l'ont obtenue en partant de la purpurinamide ([4]), et, en 1876, M. Plath en a étudié de nombreux dérivés ([5]).

Tous ces travaux ont confirmé ce point : c'est qu'elle est un isomère de l'alizarine.

La purpuroxanthine n'a pas encore été obtenue directement de l'anthracène.

Mais on peut la préparer en partant de l'alizarine artificielle ; il suffit de réduire la purpurine obtenue par oxydation de cette dernière à l'aide de la méthode de M. de Lalande. La purpuroxanthine obtenue par cette voie est identique avec celle obtenue de la garance, ainsi que je l'ai démontré (*Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XLIV, p. 546; 1874).

Préparation. — M. Schützenberger recommande de dissoudre la purpurine brute dans la soude caustique et d'ajouter à la dissolution bouillante du sel d'étain; elle perd peu à peu sa couleur rouge foncé et devient orange. La purpuroxanthine est alors précipitée par un excès d'acide

---

([1]) SCHUTZENBERGER, *Traité des matières colorantes*, t. II, p. 131.
([2]) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XLIV, p. 444.
([3]) *Ibid.*, t. XLIV, p. 542; et *Comptes rendus*, t. LXXIX, p. 764.
([4]) *Berichte der deutsch. chem. Ges.*, t. VIII, p. 974.
([5]) *Ibid.*, t. IX, p. 1204; 1876.

chlorhydrique, lavée et séchée. Le rendement est environ 50 pour 100 de la théorie.

La purpuroxanthine se combinant en partie à l'oxyde d'étain employé comme réducteur, j'ai cherché à éviter cet inconvénient en employant un réactif dont les produits d'oxydation ne fussent pas basiques, et en conséquence incapables de former une laque insoluble.

Le phosphore blanc répond très bien à ces conditions.

On peut prendre comme point de départ la purpurine, et même la purpurine commerciale brute; cependant, cette dernière contenant toujours un peu d'alizarine, je préfère partir de la pseudopurpurine.

Voici un exemple d'une opération :

Pseudopurpurine...............	10^{gr}
Soude caustique à 38 degrés B.....	60
Eau.........................	600

On porte à l'ébullition dans un ballon muni d'un tube à reflux et l'on ajoute de petits fragments de phosphore blanc; celui-ci se dissout sans dégagement de gaz; la liqueur rouge devient orangée, puis jaune foncé. A ce moment l'hydrogène phosphoré commence à se dégager, et la réduction est terminée.

Le corps qui est en dissolution est un produit d'addition instable de la purpuroxanthine, car la couleur jaune de la liqueur vire à l'air instantanément à l'orangé. On verse rapidement dans un excès d'eau acidulée, on lave et on sèche. On obtient le rendement théorique.

230 grammes de pseudopurpurine (cristallisée dans la benzine) ont produit 192 grammes de purpuroxanthine, c'est-à-dire 83,5 pour 100; la théorie demanderait 80 pour 100. L'excès du rendement tient à ce que la pseudopurpurine employée contenait de la purpurine qu'on n'a pas jugé utile d'en séparer totalement, cette séparation offrant des difficultés.

La réaction est donc fort nette; la purpuroxanthine obtenue est presque pure; elle contient un peu de purpurine qu'on en sépare aisément en secouant sa solution alcoolique avec un peu d'alumine en gelée. La solution est ensuite traitée par une petite quantité de noir animal, qui enlève une matière brune, puis étendue d'eau. La purpuroxanthine se précipite sous forme de masse translucide et gélatineuse qui se réunit rapidement en flocons denses, cristallins et d'un jaune vif.

On peut aussi traiter la purpuroxanthine brute par l'eau de baryte bouillante; il se forme un sel barytique soluble dans l'eau qu'on décompose ensuite par l'acide chlorhydrique. Cependant ce mode de purification présente un inconvénient : la baryte se sépare difficilement de la purpuroxanthine; même après sublimation de ce corps, j'ai trouvé encore de la baryte dans ses cendres.

Autres modes de formation. — La purpuroxanthine se trouve toujours parmi les produits de la destruction de la pseudopurpurine par l'eau bouillante; pendant que la réaction principale s'accomplit et que la pseudopurpurine perd les éléments de l'acide carbonique, une petite quantité de matière est réduite aux dépens de sa propre substance, et la purpurine perd un atome d'oxygène :

$$\underbrace{C^{14}H^{8}O^{5}}_{\text{Purpurine.}} - O = \underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{Purpuroxanthine.}}$$

Enfin la purpuroxanthine est le produit du dédoublement de l'orangé de garance sous l'influence de la chaleur, ainsi que MM. Schunck et Roemer l'ont démontré :

$$C^{15}H^{8}O^{6} = CO^{2} + C^{14}H^{8}O^{4}.$$

Mais, l'orangé de garance étant lui-même le produit de la réduction de la pseudopurpurine,

$$C^{15}H^{8}O^{7} - O = C^{15}H^{8}O^{6},$$

c'est en définitive toujours cette dernière qui est le corps générateur de la purpuroxanthine.

Propriétés. — Cristallisée dans la benzine ou le chloroforme, elle se présente sous forme de belles lames d'un jaune franc, tandis que par la sublimation elle se condense en aiguilles dont la forme et la couleur orangée ressemblent à celles de l'alizarine pure, au point de rendre la confusion possible.

L'analyse du produit sublimé et séché à 100 degrés dans le vide a donné les résultats suivants :

	I.	II.	Calcul pour [1] $C^{14}H^8O^4$.
C...........	69,44	69,92	70,0
H...........	3,27	3,29	3,33

La purpuroxanthine est fort peu soluble dans l'eau froide, qu'elle colore à peine en jaune.

En présence des alcalis, elle se dissout avec une belle couleur rouge [2]. Les combinaisons avec la chaux, la baryte et la magnésie sont solubles dans l'eau bouillante; l'eau d'alun la dissout à l'ébullition, sans fluorescence, et l'abandonne totalement par le refroidissement. Elle n'est pas une matière colorante; les mordants d'alumine prennent dans sa dissolution aqueuse chaude une légère teinte jaune, que l'eau de son ou de savon enlève rapidement; elle ne colore pas les mordants de fer. Quoiqu'elle paraisse avoir si peu d'affinités pour l'alumine, elle peut cependant dans certaines circonstances s'y combiner et former une laque fortement colorée en jaune orangé. Quand on met sa solution alcoolique en contact avec du sous-sulfate d'alumine en pâte, il ne se produit aucune réaction; mais, si

---

(1) M. Schützenberger avait trouvé, en 1864 :

C..... 67,9 H..... 3,55.

(2) La solution alcaline, bouillie avec du phosphore ou un autre réducteur, change de couleur; elle devient brune. Il se forme sans doute le corps que je décris plus loin sous le nom d'*hydropurpuroxanthine*. A l'air, la coloration primitive revient rapidement.

ce sous-sulfate contient de l'alumine libre, la purpuroxanthine s'y combine en proportion d'autant plus forte que la quantité d'alumine est plus grande. Ces faits ont leur importance au point de vue de la séparation de l'orangé de garance et de la purpuroxanthine.

Transformations. — La purpuroxanthine, chauffée en solution sulfurique avec du bioxyde de manganèse, s'oxyde et se transforme en purpurine. Il résulte de cette observation que la méthode découverte par M. de Lalande s'applique aux deux isomères de l'alizarine qui dérivent de la purpurine, car on sait que M. Baeyer a réussi ainsi à transformer la quinizarine en purpurine.

Une solution alcaline bouillante oxyde la purpuroxanthine et la convertit en purpurine.

On dissout la purpuroxanthine dans 10 parties de potasse caustique préalablement fondue dans la moitié de son poids d'eau.

Cette dissolution bout à 135 degrés environ, et à cette température la réaction est rapide; on évite de dépasser 160 degrés C.

La couleur rouge de la masse vire rapidement au violet rouge. Les matières colorantes sont ensuite précipitées par un acide et, après lavage, redissoutes dans l'alcool; après un traitement par le noir animal, on abandonne à la cristallisation.

Voici les résultats de l'analyse élémentaire de la purpurine ainsi préparée :

	I.	II.	Calcul pour $C^{14}H^{8}O^{6}$.
C............	65,68	65,23	65,62
H............	3,13	3,12	3,12

La première de ces analyses est faite avec un produit cristallisé dans le chloroforme, la deuxième avec un produit cristallisé dans la benzine, et tous les deux séchés à 100 degrés dans le vide.

L'acide iodhydrique fixe de l'hydrogène sur la purpuroxanthine et forme divers produits de réduction dont quelques-uns ont été analysés.

Le premier produit de réduction s'obtient en faisant bouillir 5 parties d'acide iodhydrique (point d'ébullition, 127°) avec 1 partie de purpuroxanthine pendant trente minutes; on ajoute un peu de phosphore blanc pour empêcher la mise en liberté de l'iode. Le produit de la réaction ne se dissout qu'en petite quantité dans l'acide; la majeure partie nage dans le liquide sous forme de résine boursouflée et peu colorée. On la recueille sur un entonnoir garni d'amianthe; quelquefois, dans des circonstances que je n'ai pas pu reproduire à volonté, la masse devient cristalline.

Elle présente les caractères suivants.

L'eau ne la dissout pas, mais l'éther s'en charge rapidement; par évaporation, il s'en sépare une masse visqueuse peu colorée, qui se remplit de cristaux, auxquels le liquide mère adhère avec une grande énergie. Après quelques tâtonnements, j'ai réussi à l'obtenir pure par le procédé suivant.

Le produit brut est dissous dans l'acide acétique cristallisable, et la dissolution est additionnée d'eau jusqu'à ce que le liquide commence à se troubler. On agite alors avec de la benzine; le liquide s'éclaircit subitement et la benzine se colore; cette dernière abandonne par l'évaporation beaucoup de résine, tandis que le liquide acétique additionné d'eau laisse tomber d'abondants flocons d'un jaune pur qu'il est aisé de faire cristalliser dans l'acide acétique. La combustion de cette matière, séchée à froid dans le vide, donne les résultats suivants :

	I.	II.	Calcul pour $C^{14}H^{10}O^{4}$.
C...........	70,0	69,8	69,42
H..........	4,77	4,84	4,13

Cette matière est, d'après cela, un dérivé d'addition de la purpuroxanthine. Je l'appellerai *hydropurpuroxanthine.* L'hydropurpuroxanthine se présente sous forme d'aiguilles d'un jaune pâle. Elle brûle avec une flamme fuligineuse, en laissant un charbon graphiteux dur.

Sa dissolution dans les lessives alcalines caustiques est brune et devient rapidement orangé-rouge à l'air : la purpuroxanthine est régénérée.

La laque barytique s'obtient par le mélange des solutions alcooliques de baryte et d'hydropurpuroxanthine. Elle est jaune et rougit rapidement à l'air.

L'acide iodhydrique bouillant en dissout un peu, l'eau chauffée en vase clos à + 200° de même; par refroidissement, il se sépare dans l'un et dans l'autre cas des flocons cristallisés d'un jaune de soufre. L'hydropurpuroxanthine teint les mordants d'alumine en jaune à la manière du quercitron.

Bolley paraît déjà avoir eu ce corps en mains et l'a confondu avec la purpuroxanthine.

Il a opéré la réduction de la purpurine en solution alcaline avec des limailles de fer ou de zinc, en opérant à l'abri de l'air et en évitant toute réoxydation. L'analyse lui a donné les nombres suivants :

	I.	II.
C............... ...	70,53	70,91
H.....	4,77	4,89

En prolongeant l'action de l'acide iodhydrique, il se forme des corps résineux dont l'analyse immédiate n'isole aucune substance cristallisée; ce sont sans doute des corps moins oxygénés que le précédent.

Ces corps eux-mêmes finissent par se transformer en

([1]) *Moniteur scientifique*, p. 976; 1866.

hydrocarbures qui ont été examinés. Voici un exemple d'une opération :

Purpuroxanthine	10^{gr}
Acide iodhydrique $d = 1,7$	150
Phosphore blanc	14

Le mélange est chauffé au bain de sable dans un ballon à long col, de manière à maintenir l'acide iodhydrique légèrement en ébullition [1]; au bout de deux jours, on distille. L'acide iodhydrique entraîne un corps huileux, qu'on dissout dans la benzine pour le séparer du phosphore amorphe qui s'est formé. Le rendement a été de $2^{gr},83$ dans cette expérience. La cornue contient les corps résineux, qu'on a évité de surchauffer, pour ne pas obtenir des produits de distillation sèche.

Par ce procédé, je me suis préparé 10 grammes d'hydrocarbures qui ont été soumis ensuite à l'analyse immédiate.

Ils sont d'abord débarrassés de la matière huileuse par des expressions dans du papier buvard. Ce papier, à son tour, est épuisé par la benzine pure, qui en est de nouveau séparée par distillation. Les hydrocarbures huileux, abandonnés à eux-mêmes, laissent déposer des cristaux qui sont essorés, exprimés et ajoutés à la masse générale des produits solides.

Quant à la partie liquide, elle est distillée; elle se solidifie à mesure, en prenant une consistance butyreuse; à l'aide de papier buvard, les matières solides sont de nouveau séparées. Le papier est épuisé à l'éther, d'où l'on retire la substance huileuse; elle a été mise à part. Les corps solides représentent les 52 pour 100 de la quantité de matière mise en jeu.

Après deux cristallisations dans un mélange d'eau et

---

(1) Je n'ai pu obtenir aucun résultat net en opérant en vase clos.

d'alcool, le produit se présente sous forme de longues aiguilles incolores, mêlées à quelques paillettes fluorescentes. Une nouvelle cristallisation élimine ces dernières; les aiguilles fondent à $+82°$ et se solidifient à $+77°$. Ce corps, repris de nouveau par l'alcool faible, n'a pas changé de propriétés; il fond encore à $+82°$ et se solidifie à $+77°$. Il y en a $4^{gr},7$. Son analyse conduit à la formule $C^{14}H^{14}$:

	Expérience.	Calcul pour $C^{14}H^{14}$.
C....................	92,4	92,3
H....................	7,1	7,6
	99,5	

Les hydrocarbures connus qui présentent cette composition sont :

Le dibenzyle, qui fond à $+52°$ C;

L'hydrure de phénanthrène qui est liquide;

Enfin le tétrahydrure d'anthracène dont le point de fusion n'est pas indiqué.

Mais MM. Graebe et Liebermann ayant ultérieurement trouvé que ce dernier corps est un mélange de bihydrure et d'hexahydrure en proportions équivalentes, il y a à examiner si le corps analysé ne serait pas lui-même un mélange; l'écart entre le point de fusion et celui de la solidification vient à l'appui de cette manière de voir.

Il faut faire remarquer que :

Le bihydrure d'anthracène fond à......	106°
Et l'hexahydrure à....................	63
Moyenne.....	84,5

température qui ne diffère que de $2°,5$ de celle que j'ai trouvée pour l'hydrocarbure $C^{14}H^{14}$.

Les cristallisations fractionnées sont alors continuées, et effectivement, à chaque cristallisation, le corps se scinde en produits à point de fusion plus élevé et en produits d'un point de fusion inférieur.

Ceux qui fondent à la même température sont réunis et fractionnés à nouveau.

Après un grand nombre d'opérations, les produits se scindent en deux groupes, dont le fractionnement ne donne plus aucun résultat :

1° Un corps cristallisant par fusion de 68 à 63 degrés; c'est l'hexahydrure d'anthracène (63°), donnant avec le réactif anthracénonitré de Fritsche des lames blanches;

2° Un corps cristallisant par fusion de 106 à 108 degrés : c'est le bihydrure d'anthracène, fondant à 106 degrés.

Enfin des liquides mères des premières cristallisations se séparent des produits fondant à 200 degrés et au-dessus, présentant une belle fluorescence violette, donnant avec le réactif de Fritsche de belles lames violettes caractéristiques de l'anthracène, dont le point de fusion est à 213 degrés.

Le corps huileux est évidemment saturé de ces divers corps, il bout à 250 degrés et représente sans doute le terme le plus hydrogéné de la série : il pourrait être l'hydrocarbure $C^{14}H^{30}$ obtenu par M. Barbier par l'action de l'acide iodhydrique sur le phénanthrène (*Comptes rendus*, t. LXXIX, p. 123). Son étude n'a pas été faite, le point principal étant établi : c'est que la purpuroxanthine dérive de l'anthracène comme l'alizarine, ce qui n'était pas évident à l'époque où j'ai fait ces recherches (1874). Cet anthracène en a été obtenu, non pas par voie pyrogénée, mais à une température qui n'est guère supérieure à 130 degrés.

Ces essais montrent quel parti on peut tirer de l'acide iodhydrique, qui, pris à la pression ordinaire en présence de phosphore, permet d'hydrogéner régulièrement jusqu'aux dernières limites les dérivés du carbone [1].

---

[1] MM. Lieberman et Töpf ont appliqué depuis cette méthode à la réduction de l'anthraquinone $C^{14}H^{8}O^{2}$ et l'ont transformé en anthranol $C^{14}H^{10}O$, puis en bihydrure d'anthracène $C^{14}H^{12}$ (*Berichte*, t. IX, p. 1201; 1876.)

En résumé, la purpuroxanthine a été transformée par oxydation en purpurine; par réduction, en

Matière colorante jaune............	$C^{14}H^{10}O^{4}$
Anthracène..........................	$C^{14}H^{10}$
Bihydrure d'anthracène....	$C^{14}H^{12}$
Hexahydrure................	$C^{14}H^{16}$

et probablement :

Hydrocarbure saturé de la série grasse.	$C^{14}H^{30}$

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Mon premier Mémoire sur les matières colorantes de la garance ayant paru dans ces *Annales* en 1875, c'est-à-dire il y a quatre ans, il est indispensable de rappeler, avant de conclure, quelle était la situation au moment où j'ai commencé mes recherches.

Au point de vue de la composition immédiate de la garance, des métamorphoses de ces matières colorantes et de leur rôle en teinture, je puis renvoyer à l'excellent Ouvrage de M. Schützenberger, publié en 1864 (¹), qui m'a servi de point de départ. J'en extrais (p. 135) le Tableau suivant, qui résume « ce qu'il y a d'essentiel dans l'histoire des matières colorantes de la garance ».

MATIÈRES COLORANTES PRIMORDIALES SOLUBLES DANS L'EAU.

Glucosides dédoublables par les acides, les alcalis et certains ferments en matières colorantes insolubles et en sucre :

Rubian de Schunck. Amorphe, amer, très soluble dans l'eau, précipitable par les corps poreux. C'est un mélange de plusieurs glucosides.

Acide rubérythrique de Rochleder. Cristallisable, glucoside alizarique, ne donne que de l'alizarine et du sucre.

(¹) *Traité des matières colorantes*, t. II, p. 68-296.

MATIÈRES COLORANTES DONT L'EXISTENCE N'EST PAS DOUTEUSE.

Matières colorantes insolubles provenant du dédoublement des glucosides et existant dans la garance du commerce :

1° *Alizarine* $C^{20}H^{12}O^{6}$. Facilement sublimable sans décomposition, rouge orangé, donne des teintes très-solides et résistant à l'avivage, cristallise en belles aiguilles.

2° *Purpurine* $C^{20}H^{12}O^{7}$. Sublimable avec décomposition partielle, rouge, donne des teintes passablement solides et résistant assez bien à l'avivage, cristallise en belles aiguilles.

3° *Matière orange* $C^{20}H^{16}O^{9}$. Couleur orange, cristallise en grains ou en feuillets, très-soluble dans l'alcool, se sublime en donnant de la purpurine et un fort dépôt de charbon, se comporte en teinture absolument comme la purpurine.

4° *Pseudopurpurine* $C^{20}H^{12}O^{9}$. Rouge brique, insoluble dans l'alcool, cristallise en aiguilles dans la benzine bouillante, se décompose par la chaleur en donnant un faible sublimé de purpurine, donne en teinture les mêmes nuances que la purpurine, mais elles passent entièrement à l'avivage.

5° *Purpuroxanthine* $C^{20}H^{12}O^{6}$. Jaune, cristallisable et sublimable, se forme par réduction de la purpurine.

MATIÈRES COLORANTES DONT L'EXISTENCE EST DOUTEUSE ET DEMANDE DE NOUVELLES VÉRIFICATIONS.

Matières jaunes. Rubianine, rubialine, rubiagine, rubiadine, rubiacine, acide rubiacique.

Résines. Vérantine, rubirétine.

La synthèse de l'alizarine vint ensuite modifier ces formules et établir la constitution de cette dernière.

L'alizarine devint $C^{14}H^{8}O^{4}$, bioxyanthraquinone; la purpurine $C^{14}H^{8}O^{5}$, trioxyanthraquinone; la pseudopurpurine, $C^{14}H^{8}O^{6}$, tétraoxyanthraquinone.

Ces formules et ces constitutions n'étaient cependant définitivement établies que pour l'alizarine, par MM. Graebe

et Liebermann; elles n'étaient que probables pour la purpurine et la pseudopurpurine.

Au point de vue du rôle que jouent ces matières dans la teinture, on avait aussi des idées entièrement confuses. On avait admis que l'alizarine seule produit le rouge garancé et que la purpurine, étant trop instable, ne saurait en faire partie; on croyait que les opérations de l'avivage avaient pour effet de l'enlever du tissu.

Mais, l'alizarine ayant été produite artificiellement, on eut vite constaté qu'elle ne saurait remplacer l'extrait de garance.

Dès lors, ayant reconnu que ni l'alizarine ni la purpurine n'étaient capables de produire le rouge garancé, on en était à se demander à quelle substance il fallait attribuer la propriété d'engendrer la couleur la plus solide et la plus brillante que l'industrie sache produire. Telle était la situation en 1874, et voici quel est actuellement l'état de nos connaissances sur ce sujet.

Les matières colorantes rouges étudiées dans ce travail sont au nombre de quatre :

1° *Pseudopurpurine* $C^{15}H^8O^7$. Formule établie par ces recherches, et qui est à substituer à $C^{14}H^8O^6$, proposée par MM. Graebe et Liebermann. Elle n'est pas une tétraoxyanthraquinone, mais un acide trioxyanthraquinonecarbonique.

2° *Purpurine* $C^{14}H^8O^5$. Formule proposée par MM. Graebe et Liebermann, d'après les analyses de MM. Schützenberger et Schiffert.

3° *Purpurine hydratée,* dont la formule probable, d'après les analyses de MM. Schützenberger et Schiffert, est $C^{14}H^8O^5, 2H^2O$. Cet hydrate étant difficile à séparer de la purpurine, il y a incertitude quant au nombre des molécules d'eau combinées.

4° *Alizarine* $C^{14}H^8O^4$. Formule proposée par Strecker et confirmée par la synthèse réalisée par MM. Graebe et Liebermann.

Les matières jaunes sont au nombre de trois :

5° *Orange de garance* ou *munjistine* $C^{15}H^8O^6$. Formule et

constitution établies par MM. Schunck et Roemer; c'est un acide bioxyanthraquinonecarbonique.

6° *Purpuroxanthine* $C^{14}H^8O^4$. Formule confirmée par ce travail; elle est un isomère de l'alizarine, relation déjà reconnue par M. Schützenberger.

7° *Hydropurpuroxanthine* $C^{14}H^{10}O^4$. Corps décrit pour la première fois dans ce travail.

Cette liste reproduit en substance celle dressée en 1864 par M. Schützenberger et y ajoute deux corps, la munjistine et l'hydropurpuroxanthine. Les métamorphoses qui ont été constatées sont les suivantes, en commençant par le haut de l'échelle :

1° Dédoublement de la pseudopurpurine, par la chaleur seule, en acide carbonique et en purpurine :

$$C^{15}H^8O^7 = CO^2 + C^{14}H^8O^5,$$

réaction nette qui donne les rendements théoriques.

2° Destruction par l'eau chaude de la pseudopurpurine. Les produits de la destruction sont l'acide carbonique, la purpurine, en partie anhydre, en partie hydratée, la munjistine et la purpuroxanthine, ces deux dernières en petite quantité et comme produits accessoires.

Leur formation est représentée par les équations suivantes :

$$\underbrace{C^{15}H^8O^7}_{\text{Pseudopurpurine.}} - O = \underbrace{C^{15}H^8O^6}_{\text{Munjistine.}}$$

$$\underbrace{C^{14}H^8O^5}_{\text{Purpurine.}} - O = \underbrace{C^{14}H^8O^4}_{\text{Purpuroxanthine.}}$$

Ces réductions sont le résultat d'une action complexe, dans laquelle une partie de la matière même paraît agir comme réducteur en se détruisant.

3° Action des agents réducteurs sur la purpuroxanthine, laquelle produit successivement l'hydropurpu-

roxanthine $C^{14}H^{10}O^{4}$, l'anthracène $C^{14}H^{10}$ et les hydrocarbures qui dérivent de ce dernier par hydrogénation.

Dans l'ordre inverse, on a observé les métamorphoses suivantes.

L'hydropurpuroxanthine, exposée à l'air, à froid, en solution alcaline, redevient purpuroxanthine; celle-ci, en solution alcaline, à l'ébullition, s'oxyde à son tour et se transforme en purpurine :

$$C^{14}H^{10}O^{4} + O = H^{2}O + C^{14}H^{8}O^{4},$$
$$C^{14}H^{8}O^{4} + O = C^{14}H^{8}O^{5}.$$

A ce terme s'arrêtent les transformations synthétiques qui ont été réalisées.

Les énumérer, c'est signaler celles qui restent encore à accomplir : fixation de l'anhydride carbonique sur la purpuroxanthine et la purpurine, pour obtenir la formation synthétique de la munjistine et de la pseudopurpurine; enfin il est bon de rappeler que, si l'alizarine a été transformée en purpurine (par la belle synthèse de M. de Lalande), l'inverse n'a pas été fait, et que son isomère, la purpuroxanthine, n'a pas encore été obtenue directement en partant de l'anthracène.

En ce qui concerne le rôle de ces matières dans la teinture, je rappellerai que les matières jaunes n'interviennent nullement et qu'il n'y a à tenir compte que des matières colorantes rouges.

L'une d'entre elles produit le violet : c'est l'alizarine. Deux sont nécessaires pour obtenir le rouge et le rose : c'est l'alizarine et la purpurine. Deux jouent un rôle identique quant au résultat final : c'est la purpurine et son hydrate. La dernière enfin, la pseudopurpurine, n'intervient pas dans la teinture quand elle est faite dans de bonnes conditions et reste dans les résidus. Son importance n'en est pas moins considérable, car c'est elle qui donne naissance à la purpurine.

L'analyse immédiate de l'extrait de garance préparé par le procédé d'Émile Kopp ayant conduit à six corps bien définis, faut-il en conclure que ces six corps existent primitivement dans la garance à l'état de glucosides?

On vient de voir qu'avant les présentes recherches cette conclusion avait paru logique.

Aujourd'hui cependant il faut la modifier.

En écartant l'alizarine, qui ne prend part à aucune des métamorphoses que j'ai observées, il reste cinq corps, dont quatre sont les produits du cinquième par l'action de l'eau seule ou de l'alcool, c'est-à-dire des dissolvants réputés les plus inoffensifs.

En présence de la grande instabilité de la pseudopurpurine, on est forcé d'admettre que c'est elle qui a donné naissance, pendant les opérations de l'analyse immédiate ou de l'extraction, à la purpurine anhydre et à la purpurine hydratée, à la munjistine et à la purpuroxanthine, et l'on ne peut plus considérer comme préexistant à l'état de glucosides que deux matières, la *pseudopurpurine* et l'*alizarine*, parce que ces deux substances n'ont pas pu être transformées l'une dans l'autre. Quelque simple que soit ce résultat de la discussion des faits connus, il laisse encore à désirer. La pseudopurpurine et l'alizarine ont des constitutions très différentes : la première est un acide trioxyanthraquinonecarbonique, la seconde une bioxyanthraquinone; la première contient 15, la seconde 14 atomes de carbone. Il y a là un défaut d'unité qui est en contradiction avec ce que nous aimons à admirer dans la nature, et l'on arrive à se demander si l'alizarine ne serait pas aussi, comme la purpurine, le résultat de la destruction d'un corps plus complexe et instable, d'un acide bioxyanthraquinone carbonique. On ne saurait pas, selon moi, avoir beaucoup de doutes à cet égard après avoir examiné et discuté le procédé d'extraction d'Émile Kopp, qui a été le point de départ de ce travail.

Voici ce procédé.

La garance fraîche, convenablement divisée, est mise en macération dans l'eau, qui dissout les principes colorables, et en présence d'acide sulfureux, qui empêche à la fois leur fermentation et leur oxydation. Cette solution est d'un jaune orangé vif et se conserve sans altération en vase clos.

En ajoutant 2 à 3 pour 100 d'acide chlorhydrique à ce liquide, on voit se précipiter, lentement à froid, plus rapidement à 50 ou 60 degrés C., une poudre rouge, la purpurine commerciale de Kopp qui, d'après les travaux de MM. Schützenberger et Schiffert, que mes recherches confirment, se compose en grande partie de pseudopurpurine. Mais, à la température à laquelle on opère, la pseudopurpurine commence déjà à se dédoubler partiellement en purpurine, purpurine hydratée, munjistine et purpuroxanthine, corps dont la présence s'explique ainsi dans le produit commercial.

Si l'on a bien opéré, il ne se trouve presque pas d'alizarine dans le précipité. Celle-ci est entièrement dans le liquide, qui, selon Émile Kopp, est coloré en orangé brunâtre et qui peut être conservé indéfiniment en vase clos. Je cite maintenant textuellement les paroles de Kopp [1], car ce qui va suivre mérite d'être mis en relief : « Mais, lorsqu'on les porte à l'ébullition, il se passe un phénomène très-remarquable : *il se dégage de l'acide carbonique,* et en même temps il se précipite en assez grande abondance une matière pulvérulente vert noirâtre, qui n'est autre chose que de l'*alizarine,* colorée par une substance résineuse.... Il faut entretenir l'ébullition pendant une à deux heures pour être certain de la formation et de la précipitation de toute l'*alizarine* verte. »

Ainsi, au moment où l'alizarine se précipite, il se dé-

(1) *Répertoire de Chimie appliquée*, p. 92; 1861.

gage de l'acide carbonique; c'est exactement ce qui se passe quand on fait bouillir la pseudopurpurine avec de l'eau, et il faut entretenir l'ébullition pendant deux heures, pour être certain de la précipitation totale de l'alizarine, c'est-à-dire pour que tout l'acide carbonique provenant du dédoublement du glucoside soit dégagé.

J'interprète donc ce phénomène, en disant que la liqueur renferme le glucoside d'un acide alizarinocarbonique qui ne se saponifie qu'à l'ébullition. A cette température, cet acide se décompose comme son congénère, l'acide purpurocarbonique, en acide carbonique qui se dégage et en matière colorante qui se précipite.

Si cet acide alizarocarbonique n'a pas été découvert dans les extraits de garance, c'est que son glucoside se dédouble à une température à laquelle l'acide lui-même ne peut plus exister.

Je vais ici au-devant d'une question. Schunck et Rochleder, chacun de son côté, ont isolé un glucoside que le dernier a préparé à l'état cristallisé. Ce glucoside est-il celui de l'alizarine ou celui de l'acide alizarinocarbonique?

J'ai pu, grâce à la libéralité de M. Caro, expérimenter avec un échantillon d'acide rubiacique préparé par M. Schunck lui-même, et j'ai constaté que ce corps ne se saponifie qu'à l'ébullition, sans dégager de l'acide carbonique et en produisant de l'alizarine presque pure. J'en conclus que l'acide rubiacique est le glucoside de l'alizarine et non de l'acide alizarinocarbonique, et il ne saurait en être autrement : ce produit ayant été extrait de la garance avec des liquides *bouillants,* mais neutres, il ne peut être que le produit de la destruction d'une matière plus complexe, qui serait le glucoside de l'acide alizarinocarbonique.

Par cette discussion, la composition immédiate de la garance se trouve ramenée à un plan d'une grande simplicité, en ce qui concerne les matières chromogènes. Il s'y

trouve à l'état de glucosides (peut-être hydrogénés) deux acides de même constitution ne différant entre eux que par un atome d'oxygène : l'acide trioxyanthraquinonecarbonique $CO^2H, C^{14}H^7O^5$, qui engendre la purpurine, et l'acide bioxyanthraquinonecarbonique $CO^2H, C^{14}H^7O^4$, générateur de l'alizarine et isomère de la munjistine.

Je n'insisterai pas davantage sur ce point, car je ne saurais oublier que, si l'existence de l'acide alizarinocarbonique est très-probable, elle n'est pas directement démontrée par l'expérience; mais je veux tirer de ce travail une conclusion d'un ordre plus élevé.

C'est qu'il y a dans les végétaux des principes d'une constitution si délicate, qu'ils ne sauraient résister à nos moyens d'analyse immédiate. Ils se détruisent au contact des dissolvants réputés les plus inoffensifs, et nous n'en recueillons que les débris.

D'une situation que la nature a créée simple résulte une composition des plus embrouillées. L'histoire des matières colorantes de la garance est de ce fait un exemple frappant. Malgré des recherches nombreuses, qui occupent dans la Science une période de plus d'un demi-siècle, nous sommes obligé d'avouer que les matières chromogènes vraiment primordiales de la garance ne sont pas encore connues, et il est possible qu'elles ne le soient jamais, car cette plante aura cessé bientôt d'être l'objet d'une culture industrielle.

Il n'en est pas moins utile de faire ressortir que les faits qui servent de base à cette discussion montrent avec quelle prudence il convient d'attaquer une matière d'origine organique si l'on veut éviter des complications dangereuses et acquérir une notion exacte de sa composition réelle.

SUR LA RÉTROGRADATION DES SUPERPHOSPHATES;

Par M. H. JOULIE.

Dans la séance de la Commission des engrais de la Société des Agriculteurs de France du 25 janvier dernier, M. Millot signalait un nouveau fait de rétrogradation qu'il avait constaté dans un superphosphate préparé avec une phosphorite du Lot. Une certaine portion de l'acide phosphorique, primitivement soluble dans le citrate d'ammoniaque, y était devenue insoluble avec le temps.

Les chimistes et les agriculteurs connaissaient déjà la rétrogradation de l'acide phosphorique soluble dans l'eau. Il s'agit maintenant d'une rétrogradation de l'acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque.

Le fait signalé par M. Millot ne peut être contesté. Je l'ai constaté un certain nombre de fois, tant sur des superphosphates fabriqués avec des phosphorites du Lot que sur ceux obtenus au moyen des phosphorites de la Bourgogne.

Depuis cette époque, M. Jaille, fabricant d'engrais à Agen, a signalé le même fait dans une lettre adressée à M. Barral, qui l'a publiée dans le numéro du 1er février du *Journal de l'Agriculture*. Cette lettre a soulevé dans la presse agricole une discussion qui n'a guère éclairé la question.

La nouvelle rétrogradation n'est pas sans gravité, car elle ne manquera pas d'amener entre vendeurs et acheteurs des difficultés analogues à celles que produisait autrefois la rétrogradation de l'acide phosphorique soluble dans l'eau.

L'adoption du citrate d'ammoniaque alcalin comme dissolvant des phosphates immédiatement assimilables avait coupé court à tous ces embarras et donné une légitime satisfaction aux deux intérêts qu'il s'agissait de concilier.

Pourquoi donc ce procédé, bon jusqu'ici, cesse-t-il de

l'être ? Pourquoi la solubilité des superphosphates dans le citrate d'ammoniaque diminue-t-elle avec le temps, tandis que j'avais constaté dans mes recherches, publiées en 1873, un phénomène diamétralement opposé ?

La raison en est très simple. Jusqu'à ces dernières années, on n'avait employé à la fabrication des superphosphates que des phosphates naturels peu chargés de fer et d'alumine et d'une richesse élevée en phosphate de chaux. Les phosphates riches étant devenus rares, certains fabricants ont cru pouvoir les remplacer par des phosphates plus pauvres et par conséquent plus chargés de matières étrangères, parmi lesquelles l'oxyde de fer et l'alumine tiennent une place importante. Il en est résulté beaucoup d'inconvénients, et entre autres celui de la nouvelle rétrogradation qui vient d'être signalée.

C'est évidemment à l'influence des sesquioxydes qu'il faut attribuer le phénomène ; mais il reste à déterminer exactement la nature des transformations dont il est la résultante.

Pour y parvenir, j'ai fait quelques expériences que je crois utile de mettre sous les yeux de l'Académie.

Il était tout d'abord indispensable de bien constater la réalité du fait et d'en mesurer la portée. Pour cela, j'ai préparé un assez grand nombre de superphosphates dans des conditions bien déterminées, et je les ai soumis à des analyses successives. Il me suffira d'en citer un seul exemple pour bien fixer le terrain sur lequel la discussion est engagée.

En décembre 1876, on a pris un phosphate du Lot qui avait donné à l'analyse la composition suivante :

Acide phosphorique	26,070
Chaux	30,758
Oxyde de fer (Fe^2O^3)	5,330
Alumine	11,000
Silice, humidité, acide carbonique et divers	26,842
Total	100,000

On l'a traité par deux quantités différentes d'acide sulfurique à 53 degrés : 1° par 66,40 pour 100 ; 2° par 52,85 pour 100.

Dans le premier cas, l'acide sulfurique pouvait saturer toute la chaux, excepté un demi-équivalent; dans le second, il devait laisser intact un équivalent entier de chaux pouvant former du phosphate monocalcique avec l'acide phosphorique.

L'analyse des produits, faite deux jours après, a donné :

	N° 1.	Pour 100 du total.	N° 2.	Pour 100 du total.
Acide phosphorique total pour 100	15,879		17,538	
Acide phosphorique soluble dans le citrate	11,270	70,97	11,100	63,29
Acide phosphorique soluble dans l'eau	10,310	64,93	8,880	51,77

On remarquera tout d'abord que dans le n° 2 la proportion d'acide phosphorique rendu soluble dans l'eau n'est guère que la moitié du total, bien que l'acide employé se trouvât théoriquement en quantité suffisante pour le rendre entièrement soluble, si le phosphate traité n'avait pas contenu de sesquioxydes.

Dans le n° 1, bien que la quantité d'acide ait excédé d'un demi-équivalent la dose nécessaire pour obtenir le même résultat, on est à peine arrivé à solubiliser les deux tiers de l'acide phosphorique total.

Les sesquioxydes se sont tout d'abord emparés d'une certaine portion de l'acide sulfurique pour faire des sulfates de fer et d'alumine, qui, réagissant immédiatement sur le phosphate acide de chaux produit en même temps, ont déterminé la formation de phosphates de sesquioxydes; aussi la solubilité dans le citrate d'ammoniaque est-elle sensiblement plus élevée que la solubilité dans l'eau. Mais dans les deux cas il reste une partie importante de l'acide phosphorique à l'état insoluble, parce que l'acide employé par

les sesquioxydes qui sont entrés en combinaison a manqué pour l'attaque complète du phosphate tribasique de chaux.

Tout naturellement, la partie inattaquée est d'autant plus forte que la proportion d'acide a été plus faible.

Cependant la masse est restée en pâte molle dans le n° 1 et en pâte un peu plus ferme dans le n° 2.

Pour dessécher immédiatement ces produits, on a mélangé une partie de l'échantillon avec 10 pour 100 de craie pour le n° 1 et 5 pour 100 pour le n° 2. La masse est encore restée pâteuse sous le pilon; mais au bout de deux heures environ elle avait fait prise et on a pu la pulvériser. On a ainsi obtenu deux nouveaux échantillons qui ont été immédiatement analysés. Je les désigne par les nos 1 *bis* et 2 *bis* :

	N° 1 *bis*.	Pour 100 du total.	N° 2 *bis*.	Pour 100 du total.
Acide phosphorique total pour 100..............	15,168		16,600	
Acide phosphorique soluble dans le citrate..........	9,243	60,93	8,880	53,49
Acide phosphorique soluble dans l'eau.............	4,700	31,12	5,994	36,10

Comme on devait s'y attendre, l'addition de la craie a fortement diminué, dans les deux cas, la solubilité dans l'eau. Mais ce qui était alors plus surprenant, la solubilité dans le citrate était aussi descendue de 10 pour 100 environ dans les deux produits. Une simple addition de craie avait donc déterminé les deux rétrogradations.

Les quatre échantillons furent enfermés dans des flacons imparfaitement bouchés pour se rapprocher des conditions industrielles et conservés, afin de pouvoir juger des modifications que le temps pourrait leur apporter.

Le 9 mai dernier, c'est-à-dire après deux ans et quatre mois, on a réexaminé ces produits. Les nos 1 et 2, restés en pâte plus ou moins molle, s'étaient peu à peu desséchés et formaient une matière dure et cornée difficile à pulvériser.

Les n°s 1 *bis* et 2 *bis* s'étaient légèrement repris, mais sont retombés en poudre au moindre contact.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	N° 1.	Pour 100 du total.	N° 2.	Pour 100 du total.
Acide phosphorique total..	17,299		19,334	
Acide phosphorique soluble dans le citrate.........	14,368	83,05	11,193	57,88
Acide phosphorique soluble dans l'eau............	5,257	30,39	7,536	38,97

	N° 1 *bis*.	Pour 100 du total.	N° 2 *bis*.	Pour 100 du total.
Acide phosphorique total...	16,451		18,316	
Acide phosphorique soluble dans le citrate..........	7,123	43,26	8,318	48,41
Acide phosphorique soluble dans l'eau............	3,392	20,61	3,731	20,36

La rétrogradation de l'acide phosphorique soluble dans l'eau s'est fortement accentuée avec le temps dans les quatre échantillons. Cependant, ainsi que l'avait déjà constaté M. Millot, elle a été moins forte dans les produits qui avaient reçu la moindre quantité d'acide.

Si en effet nous rapprochons les pourcentages obtenus, nous arrivons aux résultats suivants :

Acide phosphorique soluble dans l'eau pour 100 *du total.*

	N° 1 (forte dose d'acide).	N° 2 (faible dose d'acide).
Après la préparation..	64,93	51,77
Après vingt-huit mois.	30,39	38,97
Rétrogradation...	34,54	12,80

A l'inverse, ainsi que je l'avais déjà constaté antérieurement, la solubilité dans le citrate a augmenté dans le produit le plus chargé d'acide, mais elle a diminué dans le n° 2.

Acide phosphorique soluble dans le citrate pour 100 *du total.*

	N° 1.		N° 2.
Après la préparation....	70,97		63,29
Après vingt-huit mois...	83,05		57,88
Augmentation......	12,08	Diminution...	5,41

La rétrogradation de l'acide phosphorique soluble dans le citrate ne s'est donc produite, malgré la présence de fortes proportions de sesquioxydes, que dans le superphosphate qui n'avait pas reçu une quantité suffisante d'acide, et encore a-t-elle été assez peu prononcée. Mais il n'en est plus de même si l'on considère les superphosphates additionnés de craie. Nous trouvons en effet :

Acide phosphorique soluble dans le citrate pour 100 *du total.*

	N° 1.	N° 2.
Après la préparation.........	70,97	63,29
Après addition de craie.......	60,93	53,49
Après vingt-huit mois........	43,26	45,41
Rétrogradation totale......	27,71	17,88

La rétrogradation est plus prononcée dans le n° 1 que dans le n° 2; mais on se souvient que la dose de craie ajoutée était de 10 pour 100 au n° 1 et de 5 pour 100 seulement au n° 2.

On peut déjà conclure de ces observations que la nouvelle rétrogradation ne se produit que dans les superphosphates préparés avec des quantités insuffisantes d'acide et qu'elle est d'autant plus prononcée que la proportion d'acide est plus faible, car l'addition de la craie revient en définitive à diminuer après coup la dose d'acide d'abord introduite dans le produit.

Or c'est précisément le cas le plus général des superphosphates du commerce, préparés avec des phosphates

chargés de fer et d'alumine. Si, en effet, on ajoute à ces phosphates une quantité d'acide suffisante pour obtenir les résultats du n° 1 ci-dessus, la masse reste pâteuse et n'est pas vendable. On est donc forcé de diminuer l'acide, ce qui ramène au cas de l'échantillon n° 2.

M. Millot a terminé son remarquable Mémoire sur la rétrogradation de l'acide phosphorique soluble dans l'eau ([1]) en donnant aux fabricants le conseil d'employer la craie pour sécher les superphosphates qui sont pâteux.

Ce conseil a été entendu, car j'ai depuis rencontré bon nombre d'échantillons de superphosphates faisant légèrement effervescence avec les acides et contenant, par conséquent, un certain excès de carbonate de chaux évidemment ajouté après coup. On obtient ainsi des produits très-secs et sans en abaisser fortement le titre total, car il suffit, en général, de 5 à 10 pour 100 de craie pour atteindre au résultat désiré. Mais, par contre, on provoque la rétrogradation de l'acide phosphorique assimilable (soluble dans le citrate), ainsi que l'établissent nettement les expériences que je viens de citer.

Ces faits étant bien constatés, il importe de se rendre compte des phénomènes chimiques dont ils sont la conséquence, et pour cela j'ai entrepris une nouvelle série de recherches dont voici les résultats.

J'ai préparé divers phosphates de fer et d'alumine que j'ai ensuite essayés au citrate d'ammoniaque, dans les conditions mêmes que j'ai décrites pour l'essai des superphosphates ([2]), et j'ai ainsi constaté :

1° Que tous les phosphates d'alumine, même les plus basiques que j'aie pu obtenir, se dissolvent entièrement ou presque entièrement;

([1]) *Annales agronomiques*, t. I, p. 488.

([2]) Voir mon Mémoire sur l'assimilabilité des superphosphates (*Moniteur scientifique du Dr Quesneville*, p. 563, année 1873) ou le *Bulletin de la Société des Agriculteurs de France*, t. IX, p. 314, 2e semestre 1876.

2° Que les phosphates de sesquioxydes de fer sont en général moins solubles, ainsi que l'avait déjà constaté M. Millot, et d'autant moins solubles qu'ils sont plus basiques;

3° Qu'en ajoutant à la solution de citrate d'ammoniaque une petite quantité de sulfhydrate d'ammoniaque (5 centimètres cubes dans chaque essai), les phosphates de fer, même les plus basiques, deviennent tous entièrement solubles aussi bien que les phosphates d'alumine.

J'ai alors essayé plusieurs superphosphates rétrogradés en ajoutant du sulfhydrate d'ammoniaque dans les essais, afin d'atteindre sûrement les phosphates de fer et d'alumine, que le citrate seul ne dissolvait pas. A ma grande surprise, l'essai fait dans ces nouvelles conditions n'a donné que des résultats très faiblement supérieurs à ceux que fournissait le citrate seul.

Il devenait dès lors impossible d'admettre que la rétrogradation de l'acide phosphorique assimilable résultât de la formation des phosphates basiques de fer et d'alumine, comme je l'avais supposé tout d'abord.

J'ai alors pensé que l'acide phosphorique libre ou les phosphates acides de fer et d'alumine n'étaient pas les seuls produits sur lesquels l'oxyde de fer et l'alumine pouvaient réagir. Je me suis demandé quelle devait être leur influence sur le phosphate acide de chaux et sur le phosphate bicalcique.

Pour m'en rendre compte, j'ai fait agir les sesquioxydes sur ces produits aussi purs que possible, et, dans les deux cas, j'ai constaté une importante formation de phosphates de sesquibases.

Pour obtenir une action rapide, on a mélangé les produits avec de l'eau et on les a maintenus pendant trois jours à une température voisine de 100 degrés, en remplaçant fréquemment l'eau évaporée. On a ensuite laissé la masse

se dessécher complétement et on a analysé les produits. Voici les résultats obtenus :

1° Phosphate acide de chaux pur, entièrement soluble dans l'eau, et par conséquent dans le citrate	4gr
Alumine en gelée	50gr

Essai de la masse sèche.

Acide phosphorique total pour 100	47,64
Soluble dans le citrate d'ammoniaque	33,03
Insoluble	14,61

L'acide phosphorique a donc rétrogradé dans la proportion de 30,66 pour 100 du total.

2° Phosphate bicalcique pur entièrement soluble dans le citrate	2gr
Alumine en gelée	30gr

Essai de la masse sèche.

Acide phosphorique total pour 100	40,652
Soluble dans le citrate	26,360
Insoluble	14,292

Rétrogradation : 35,15 pour 100.

3° Phosphate acide de chaux pur	2gr
Hydrate de sesquioxyde de fer sec	4gr

Essai de la masse sèche.

Acide phosphorique total pour 100	19,373
Soluble dans le citrate	12,227
Insoluble	7,146

Rétrogradation : 36,88 pour 100.

4° Phosphate bicalcique pur	2gr
Hydrate de sesquioxyde de fer sec	4gr

Essai de la masse sèche.

Acide phosphorique total pour 100......	18,420
Soluble dans le citrate.................	13,339
Insoluble........	5,081

Rétrogradation : 27,58 pour 100.

Il est donc certain que l'oxyde de fer et l'alumine peuvent non-seulement entrer en combinaison directe avec l'acide phosphorique libre, mais encore qu'ils peuvent réagir sur le phosphate acide de chaux et sur le phosphate bicalcique, et leur enlever une partie plus ou moins importante de leur acide phosphorique.

Mais alors que devient la chaux primitivement combinée avec l'acide phosphorique dont s'emparent les sesquioxydes?

Dans son Mémoire déjà cité, M. Millot a constaté une réaction des sesquioxydes sur le phosphate acide de chaux, produisant des phosphates de sesquioxydes et du phosphate bicalcique.

Cette réaction peut être exprimée par l'équation suivante :

$$(1)\quad \left\{ \begin{array}{l} 6(CaO, 2HO, PhO^5) + M^2O^3 \\ \quad = 2(2CaO, HO, PhO^5) + M^2O^3, 2PhO^5 + 10HO. \end{array} \right.$$

Il est bien évident qu'au lieu de 1 équivalent de sesquioxyde on peut en faire intervenir 2 ou plus, et qu'alors on aura des phosphates de sesquioxydes de plus en plus basiques.

Mais on peut concevoir une réaction plus complète d'où résulterait du phosphate tricalcique, ainsi que l'indique l'équation suivante :

$$(2)\quad \left\{ \begin{array}{l} 3(CaO, 2HO, PhO^5) + M^2O^3 \\ \quad = (3CaO, PhO^5) + M^2O^3, 2PhO^5 + 6HO. \end{array} \right.$$

Je n'ai pas besoin d'ajouter que dans les deux cas l'eau mise en liberté se fixe sur les phosphates de sesquioxydes, qui restent toujours hydratés.

Avec le phosphate bicalcique, une seule réaction est possible, c'est la suivante :

$$(3)\quad \left\{ \begin{array}{l} 3(2\,CaO, HO, PhO^5) + M^2O^3 \\ \quad = 2(3\,CaO, PhO^5) + M^2O^3, 2\,PhO^5 + 3\,HO. \end{array} \right.$$

Il se formerait donc du phosphate tribasique de chaux et du phosphate plus ou moins basique de sesquioxyde.

La production du phosphate tribasique de chaux aux dépens des phosphates mono et bicalciques expliquerait complètement les phénomènes de rétrogradation constatés, car le phosphate tricalcique, même de récente formation, est peu soluble dans le citrate d'ammoniaque dans les conditions de l'essai.

Dans mon Mémoire de 1873, j'ai montré que le phosphate tribasique de chaux se laisse d'autant moins dissoudre par le citrate d'ammoniaque qu'il est plus sec. Les essais que j'avais faits à cette époque m'avaient donné les chiffres suivants :

	Acide phosphorique pour 100 du produit.	Soluble dans le citrate pour 100 du produit.	Soluble pour 100 du total.
Phosphate tribasique précipité à froid et à peine séché....	24,00	9,55	39,75
Phosphate précipité à l'ébullition et séché à 100 degrés..	40,31	5,29	13,20
Le même calciné............	44,36	traces	traces

Dans les superphosphates commerciaux, la dessiccation ne va jamais aussi loin que la calcination, bien que les phosphates de sesquioxydes qui s'y forment peu à peu, s'emparant de l'eau disponible pour s'hydrater, déterminent la dessiccation progressive de la masse. Mais, en admettant même que le phosphate tribasique formé con-

servât dans ces produits sa solubilité maximum, on comprendrait encore la rétrogradation, puisque l'acide phosphorique qui s'y trouve engagé, après avoir été entièrement soluble dans le citrate, ne le serait plus que pour les $\frac{40}{100}$ environ de sa masse.

Il est donc fort probable que la rétrogradation signalée résulte de l'action lente, au sein d'une masse humide, des sesquioxydes sur le phosphate acide de chaux et sur le phosphate bicalcique, d'où résultent des phosphates de sesquioxydes et du phosphate tribasique de chaux, beaucoup moins solubles dans le citrate que leurs générateurs.

Les faits que je viens d'exposer rendent cette hypothèse très vraisemblable; mais il me reste à démontrer qu'elle est bien réellement l'expression de la vérité.

Pour m'en assurer, j'ai cherché à constater par l'expérience l'existence du phosphate tricalcique de récente formation dans les résidus insolubles dans le citrate d'ammoniaque.

Pour cela, j'ai eu recours à l'action de l'acide acétique, qui dissout assez bien le phosphate tricalcique de récente formation et ne dissout pas les phosphates de fer et d'alumine, ainsi que l'a reconnu M. Millot.

Après avoir traité le produit à examiner par le citrate d'ammoniaque, on a lavé à l'eau le résidu insoluble dans ce réactif, puis on l'a mis en digestion avec de l'acide acétique à 8 degrés. On a filtré et lavé avec de l'eau acétique au dixième jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus la réaction de la chaux. Le liquide obtenu a été rapproché et l'on y a dosé l'acide phosphorique et la chaux.

Il me paraît inutile de reproduire les détails des expériences faites. Il me suffira, je pense, d'affirmer que, dans tous les cas, j'ai trouvé l'acide phosphorique et la chaux dans le rapport de 71 de l'un pour 84 de l'autre, ou à très peu près. C'était donc bien du phosphate tribasique de chaux qui se trouvait dans ces résidus.

L'acide acétique pouvant dissoudre faiblement certains phosphates naturels, lorsqu'on opère sur des superphosphates commerciaux, on peut se demander si le phosphate tribasique enlevé au résidu insoluble dans le citrate n'est pas précisément celui qui a échappé dès le début à l'action de l'acide sulfurique.

Ce doute ne pouvait être admis pour la plupart de mes essais, car la quantité d'acide phosphorique ainsi trouvée dans les produits rétrogradés dépassait de beaucoup le quantum resté insoluble dans le citrate avant la rétrogradation.

Mais dans le cas des expériences citées plus haut, où la totalité de l'acide phosphorique était primitivement soluble dans le citrate, puisque c'étaient des phosphates mono ou bicalciques purs, aucun doute ne peut subsister.

Or voici les résultats obtenus dans l'analyse du produit n° 2 :

Acide phosphorique soluble dans le citrate......	26,360
Acide phosphorique soluble dans l'acide acétique après l'action du citrate..................	12,449
Acide phosphorique resté insoluble dans le résidu.	1,843
Total.....	40,652

Dans la solution acétique on a trouvé :

Chaux............................	14,10

Pour faire du phosphate tribasique avec 12,449 d'acide phosphorique, il faut 14,78 de chaux. On peut donc conclure sans crainte d'aucune erreur que, sur les 14,292 pour 100 d'acide phosphorique ayant rétrogradé sous l'influence de l'alumine, 12,449, c'est-à-dire les $\frac{85}{100}$, étaient passés à l'état de phosphate tricalcique.

On a fait aussi, à titre de contrôle, l'analyse du résidu laissé par l'acide acétique. Il avait retenu :

	Pour 100 du produit analysé.
Acide phosphorique	1,843
Oxyde de fer	0,439
Alumine	4,982
Chaux	»

Le fer provenait d'une légère impureté de l'alumine employée. Il n'y avait pas de chaux. L'acide phosphorique échappé à la dissolution par le citrate et par l'acide acétique était donc, dans le résidu, sous forme de phosphates basiques de fer et d'alumine; mais on voit combien la proportion est peu importante.

CONCLUSIONS.

1° Les superphosphates même très-chargés de fer et d'alumine, lorsqu'ils ont été préparés avec une quantité suffisante d'acide, ne subissent pas la rétrogradation de l'acide phosphorique assimilable; mais ils restent le plus souvent à l'état pâteux.

2° Lorsque la dose d'acide a été réduite et que l'attaque est incomplète, la masse se dessèche mieux; mais l'acide phosphorique assimilable subit une rétrogradation, par suite de l'action des sesquioxydes sur les phosphates mono et bicalciques primitivement formés, d'où résulte une formation de phosphate tricalcique et de phosphates de fer et d'alumine plus ou moins basiques.

3° L'addition aux superphosphates de craie ou de plâtre contenant du carbonate de chaux détermine immédiatement le même phénomène, dont l'intensité s'accentue ensuite de plus en plus avec le temps.

RECHERCHES CHIMIQUES SUR LES PAPILIONACÉES LIGNEUSES;

PAR MM. P. FLICHE ET L. GRANDEAU,
Professeurs à l'École forestière.

Parmi les Papilionacées que l'on rencontre en France à l'état de plantes indigènes, naturalisées ou cultivées, les unes sont herbacées, les autres ligneuses. L'attention des chimistes s'est portée depuis longtemps déjà sur les Papilionacées herbacées cultivées pour l'alimentation de l'homme ou du bétail (pois, haricots, trèfles, luzernes, etc.). Les ligneuses, au contraire, n'ont été l'objet d'aucun travail spécial. Elles offrent cependant de l'intérêt au point de vue de la Sylviculture, puisque l'une d'elles, le robinier faux acacia, nous fournit un bois de travail de premier ordre, et que plusieurs autres, notamment les genêts et les ajoncs, couvrent souvent le sol forestier dès qu'il se trouve exposé à la lumière directe. Dans beaucoup de forêts, les propriétaires abandonnent ces dernières aux populations environnantes, moyennant une très faible redevance. On sait fort mal jusqu'à présent si, à raison des matières utiles à la végétation soustraites ainsi à la forêt, cette opération est utile ou nuisible à la culture forestière.

Nous avons voulu jeter quelque lumière sur ces questions et rechercher en outre quelles analogies ou quelles différences présentait la composition chimique de végétaux appartenant à la même famille et croissant ensemble sur le même sol. Dans un précédent travail ([1]), nous avons étudié une question semblable pour des espèces appartenant à des familles différentes. Dans un travail sur les

---

([1]) *Recherches chimiques sur la composition des feuilles* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. VIII; 1876) et *Annales de la Station agronomique de l'Est*; 1878.

essences principales de la forêt de Haye ([1]), M. E. Henry a abordé le sujet qui nous occupe pour quelques essences forestières : il a été conduit à comparer les cendres de l'alisier torminal et du pommier sauvage, appartenant l'un et l'autre à la famille des Pomacées et croissant côte à côte sur un sol calcaire, celles du hêtre et du chêne rouvre (famille des Cupulifères), du noisetier et du charme (famille des Corylacées) s'étant développés sur le même sol. Les conclusions de l'auteur sont, sur ce point comme sur d'autres, fort intéressantes; mais le nombre des végétaux étudiés par famille est trop restreint pour permettre des comparaisons entièrement satisfaisantes, ce qui se comprend, la question qui nous occupe n'intervenant qu'à titre accessoire dans le travail de M. Henry. Nous avons cherché à compléter ses résultats en choisissant une autre famille, en faisant porter nos investigations sur quatre espèces, enfin en les étudiant sur un sol très pauvre en chaux, tandis que cette substance entrait pour une proportion énorme dans la composition du sol étudié par ce chimiste.

La forêt où nous avons récolté les échantillons qui ont servi à nos analyses renferme des sols calcaires et des sols siliceux; l'intervention de l'homme a introduit sur les uns et sur les autres une des espèces que nous avons étudiées, et qui spontanément se rencontre en général seulement sur les sols calcaires, le cytise faux ébénier. Nous avons recherché précédemment ([2]) quelle influence deux sols de cette nature exercent sur les végétaux que leurs préférences à cet égard ont fait qualifier de *silici-*

([1]) *Les cendres des essences principales de la forêt de Haye*, par M. E. Henry (*Annales de la Station agronomique de l'Est*; 1878).

([2]) *De l'influence de la composition chimique du sol sur la végétation du pin maritime et du châtaignier* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXIX, 1873, et 5e série, t. II, 1874, et *Annales de la Station agronomique de l'Est*; 1878).

coles, et qu'il est préférable, comme M. Contejean et nous l'avons démontré, d'appeler *calcifuges*.

Cette étude nous avait entraînés à nous occuper fort incidemment d'une forme qui s'accommode parfaitement des sols calcaires, le pin laricio d'Autriche : il nous a semblé utile de profiter de l'occasion qui s'offrait à nous et d'étudier maintenant une espèce *calcicole* (le cytise faux ébénier rentre dans cette catégorie), sauf à compléter plus tard nos recherches en les étendant à d'autres espèces manifestant les mêmes exigences.

Notre Mémoire se trouvera ainsi naturellement divisé en deux Sections : la première comprenant une étude comparative de la composition des Papilionacées ligneuses croissant sur le même sol, la seconde une étude de l'influence de la composition chimique du sol sur la composition chimique et la végétation d'une Papilionacée calcicole.

I. Les échantillons qui ont servi à nos analyses ont été recueillis dans le bois de Champfêtu, au canton des Quatre-Arpents, sur sol siliceux. Dans notre Mémoire sur le pin maritime, nous avons donné, sur les conditions de la végétation dans ce bois et dans ce canton, des détails circonstanciés; nous avons également donné une analyse complète du sol. Sans reproduire ici cette partie de notre travail, nous rappellerons que le sol est très pauvre en chaux (0,35 pour 100 et 0,20 pour le sous-sol).

Nous ajouterons que les quatre espèces dont nous nous occuperons ont été recueillies dans la même station, c'est-à-dire sur le plateau, aux environs des pins que nous avons étudiés dans le Mémoire rappelé plus haut.

Ces quatre espèces sont le cytise faux ébénier (*Cytisus laburnum* L.), l'ajonc commun (*Ulex europæus* Sm.), le genêt à balais (*Sarothamnus vulgaris*) et le robinier faux acacia (*Robinia pseudoacacia* L.).

Le *cytise faux ébénier* est un grand arbuste, quelque-

fois un petit arbre, qui croît spontanément sur les sols calcaires de l'est de la France, où il est du reste fort irrégulièrement distribué. Introduit dans le bois de Champfêtu, il y est aujourd'hui très commun sur les sols calcaires; on le rencontre aussi sur les sols siliceux, où il atteint de belles dimensions, fleurit et fructifie abondamment.

L'*ajonc commun* est un arbrisseau très abondamment répandu à l'état spontané sur les sols siliceux de l'ouest de la France; il est encore très commun dans le centre et jusqu'à une faible distance du bois de Champfêtu. Introduit au commencement du siècle dans cette propriété, il s'y est complètement installé. S'il a cédé la place à la végétation arborescente sur certains points, c'est qu'il a besoin d'une vive lumière pour se développer; mais partout où celle-ci ne lui fait pas défaut, au bord des chemins par exemple, il est resté en possession du sol. Sa végétation est vigoureuse; il fleurit et fructifie abondamment, mais seulement sur les sols siliceux.

Le *genêt à balais*, arbrisseau très répandu sur les sols siliceux de toute la France, sauf dans le sud-est et dans les hautes régions montagneuses, est spontané dans le bois de Champfêtu, où il se développe abondamment dans les taillis, après chaque exploitation.

Le *robinier faux acacia* est un arbre qui nous vient de l'Amérique du Nord ; les qualités de son bois, la facilité avec laquelle il végète dans notre pays, l'ont fait introduire dans la culture forestière. Très commun dans le bois de Champfêtu sur tous les sols, il est d'autant plus vigoureux que ceux-ci sont plus fertiles. Il fleurit et fructifie abondamment et donne des produits importants en bois.

Pour résoudre les problèmes que nous avons énoncés plus haut, nous pouvions faire une analyse du végétal entier sans distinction d'organes, ou séparer chacun de ceux-ci, ou enfin nous en tenir à l'étude d'une seule

portion du végétal en la choisissant convenablement. C'est à ce dernier parti que nous nous sommes arrêtés. Une analyse du végétal en masse, sans distinction d'organes, comporte trop peu de précision. Celle de chaque organe pris en particulier, en récoltant les feuilles à diverses époques de l'année, aurait réalisé le procédé le plus parfait; mais elle eût exigé plus de temps que nous ne pouvions en consacrer à notre travail. Il nous a semblé que la marche à laquelle nous nous sommes arrêtés unissait à une grande facilité d'exécution l'avantage de fournir des résultats très rigoureusement comparables.

Nous avons choisi en effet les axes aériens à la fin de la saison de végétation, c'est-à-dire à un moment où la réserve alimentaire destinée à l'évolution des bourgeons au printemps suivant est complètement constituée chez les arbres à feuilles caduques, où une grande partie de ces derniers organes sont tombés, où ceux qui sont encore portés par le végétal ne gardent plus dans leurs tissus que la quantité d'azote et d'éléments des cendres qui ne sera pas résorbée. Les axes aériens, tiges et rameaux, contiennent donc alors tout ce qu'ils peuvent renfermer d'azote et de matières minérales, et cela pour toutes les espèces étudiées; les analyses sont, par suite, aussi comparables que possible.

Les sujets analysés ont été recueillis le 26 octobre 1875, dans un taillis de trois ans. Ils ont tous été coupés au ras du sol et dans les conditions suivantes.

Le jour de la récolte a été beau; succédant à des journées plus ou moins pluvieuses, il a été marqué par une assez forte gelée blanche, la première de l'année. Le cytise faux ébénier provient de rejets de souche; il porte encore quelques feuilles à l'extrémité de ses pousses, mais elles se détachent en général avec la plus extrême facilité. Les genêts sont de jeunes sujets de l'âge du taillis; ils portent encore quelques folioles isolées. L'ajonc provient de rejets

de souche ; il a encore ses feuilles, et ses bourgeons à fleurs sont très petits, souvent à peine visibles. Le robinier provient de rejets de souche ; ceux-ci ont, en général, déjà perdu l'extrémité de leurs pousses, comme cela arrive normalement à la fin de l'automne ; ils ont encore la majeure partie de leurs feuilles ; celles qui sont jaunes se détachent facilement.

La récolte a porté exclusivement sur des sujets vigoureux, bien insolés, au voisinage d'un chemin et de places un peu claires, à proximité les uns des autres et dans des conditions aussi rigoureusement semblables que possible.

Les quatre espèces ont été examinées au microscope, afin d'y étudier la répartition de la fécule dans les divers tissus. Voici le résultat de nos recherches.

a. Cytise faux ébénier. — Sur une section transversale de la pousse de l'année, nous trouvons la fécule très abondante dans toute la région périphérique de la moelle sur une épaisseur de quatre à cinq cellules, avec prolongements atteignant presque le centre de la tige ; elle remplit ces cellules. Les rayons en renferment aussi beaucoup ; mais le parenchyme ligneux est moins riche, quoique tous les groupements qu'il forme en contiennent et que l'on trouve un grand nombre de cellules pleines. L'écorce est très pauvre en fécule ; le liber en renferme cependant un peu plus que l'enveloppe herbacée ; la distribution de l'amidon est, en outre, irrégulière.

La pousse de deux ans présente des faits semblables ; cependant le parenchyme ligneux est plus riche : de même pour la pousse de trois ans, dont le parenchyme ligneux de l'année est plus riche encore.

b. Ajonc commun. — La moelle et l'écorce sont pauvres ; cependant, çà et là, on rencontre des cellules pleines ou à moitié remplies ; chez la moelle, la fécule se rencontre spécialement dans les cellules de la périphérie. Les rayons médullaires et le parenchyme ligneux sont assez

riches, mais d'une façon irrégulière. Ce dernier est très abondant et en relation avec le tissu vasculaire.

c. *Genét à balais.* — La moelle est très pauvre; on n'y trouve que des traces de fécule, et seulement dans les cellules périphériques. L'écorce, dans le liber comme dans l'enveloppe herbacée, n'en renferme que des traces insignifiantes. Les rayons médullaires et le parenchyme ligneux sont assez riches, mais irrégulièrement; les rayons médullaires présentent de grands espaces vides ou à peu près; cependant, après traitement par l'iode, ils sont visibles à l'œil nu et mieux encore à la loupe; beaucoup de cellules sont complètement pleines, surtout dans le parenchyme.

d. *Robinier faux acacia.* — La moelle est à peu près dépourvue de fécule au centre; mais à la périphérie, sur une épaisseur moyenne de quatre cellules, elle en est complètement remplie ou peu s'en faut. Les rayons médullaires sont riches dans les pousses des trois années. Le parenchyme ligneux est pauvre dans la pousse de trois ans; il est plus riche dans celle de deux ans; enfin, dans celle de l'année, il l'est à un haut degré. Les thylles suivent la même loi, sans arriver cependant à la richesse du parenchyme ligneux. Cependant ils présentent souvent des cellules pleines dans le bois le plus jeune. Dans celui-ci, les fibres en contiennent aussi fréquemment. Il en résulte pour la coupe, après traitement par l'iode, une teinte bleue générale très facile à constater à l'œil nu. Le liber renferme de la fécule, mais elle est irrégulièrement distribuée; on la trouve surtout, dans les rayons et dans le parenchyme, en contact avec les faisceaux fibreux. L'enveloppe herbacée, qui est peu développée, est pauvre en amidon.

Comme on a pu le remarquer, les quatre espèces présentent des traits communs au point de vue de la répartition de la fécule; ce sont : pour la moelle, sa présence dans les cellules de la périphérie presque exclusivement; pour le bois, la richesse des rayons médullaires et du parenchyme

ligneux; enfin la pauvreté de l'écorce. Mais, à côté de ces ressemblances, il y a des traits caractéristiques pour chacune des espèces. Il est intéressant de constater que l'ajonc et le genêt, si voisins botaniquement, destinés tous deux à rester des arbrisseaux, présentent une distribution de la fécule presque identique. Le cytise et le robinier, appelés l'un et l'autre à prendre un plus grand accroissement, sont plus riches que les deux autres espèces. Il est difficile de ne pas voir là une relation de cause à effet. Ce qui semble corroborer cette opinion, c'est la richesse exceptionnelle du robinier, dont la vigueur de végétation est si remarquable. D'ailleurs le cytise, voisin des genêts et des ajoncs, ne se distingue d'eux que par cette différence de richesse, tandis que le robinier, qui appartient à une autre section de la famille, offre des caractères spéciaux dont le plus remarquable est la présence de la fécule dans les vaisseaux, grâce aux thylles, et aussi dans les fibres. Ce dernier fait est, comme on le sait, assez rare.

Après l'examen microscopique, nous avons recherché pour chacune des espèces le taux des cendres et celui de l'azote; voici les résultats obtenus :

	Taux des cendres.	Taux de l'azote.
Cytise faux ébénier..........	1,185	0,99
Ajonc commun.............	2,370	1,39
Genêt à balais	2,190	1,26
Robinier faux acacia.........	2,240	0,81

Ces taux se rapportent à la matière sèche.

Nous devons faire observer que les axes des quatre espèces portaient leurs bourgeons, ce qui n'altère en rien les conclusions à tirer des analyses, puisque ce sont des organes destinés à se développer seulement au printemps, après une période de repos complet, et qui, à l'époque de l'année où nous avons fait nos récoltes, contiennent, comme les axes qui les portent, leurs matériaux

de réserve. Nous avons au contraire enlevé les feuilles, sauf pour l'ajonc. Chez cette espèce, ces organes sont persistants et petits ; les enlever eût été une opération fort longue pour la quantité de matière sur laquelle nous opérions, et il nous semble que cela eût été inutile; ils forment une très faible masse en comparaison des axes qui les portent; leur structure, leur persistance et leur âge les rapprochaient singulièrement, au point de vue qui nous occupe, des organes axiles avec lesquels ils offrent une si grande ressemblance extérieure.

Voici le résultat des cendres de l'analyse :

	ESPÈCES.			
	Cytise faux ébénier.	Ajonc commun.	Genêt à balais.	Robinier faux acacia.
Acide phosphorique ..	16,74	7,86	13,85	9,21
Chaux	27,15	25,97	25,03	58,99
Magnésie	17,76	10,71	10,48	3,16
Potasse............	23,77	28,81	33,06	18,27
Soude..............	3,05	7,17	2,56	4,60
Sesquioxyde de fer..	3,05	3,19	2,33	0,43
Silice	3,96	11,05	7,10	1,89
Acide sulfurique......	4,52	5,24	5,59	3,45
Acide carbonique.....	13,81	15,68	14,46	28,87

Nous allons examiner quelles conclusions on peut tirer de ces chiffres au point de vue physiologique d'abord, puis en ce qui concerne la pratique forestière [1].

La teneur en azote est assez élevée chez les quatre espèces, mais soumise à des variations considérables de l'une à

[1] Afin d'éviter des répétitions inutiles, nous prévenons que, chaque fois que, à titre de comparaison, nous nous référerons à des analyses antérieures de feuilles ou d'organes axiles, il sera question de celles qui sont contenues dans EBERMEYER, *Die gesammte Lehre der Waldstreu* (Berlin, 1876), et *Annales de la Station agronomique de l'Est*, 1878, ainsi que dans le travail de M. Henry et dans ceux de nos propres Mémoires que nous avons cités plus haut.

l'autre; tandis qu'elle est peu différente chez le genêt et l'ajonc, où elle dépasse de plus d'un quart celle du cytise, qu'on peut considérer comme moyenne, le robinier en contient environ un cinquième de moins que cette dernière espèce. Ce fait est assez remarquable si on le rapproche de la grande vigueur de végétation de cet arbre ainsi que de la teneur très élevée de ses feuilles en azote. Ajoutons cependant que chez lui la résorption de l'azote au moment de la chute des feuilles est moins complète que chez d'autres végétaux ligneux.

Le taux des cendres est élevé et assez uniforme chez le robinier, l'ajonc et le genêt; il est beaucoup plus faible chez le cytise, qui n'en renferme que la moitié de ce que l'on trouve chez les trois autres espèces. On pourrait penser que cela tient à ce que le cytise, qu'on rencontre spontanément sur les terrains calcaires, est ici dans des conditions défavorables. Il faut écarter cette explication, car nous montrerons tout à l'heure que, sous ce rapport comme sous d'autres, le cytise provenant de sa station normale diffère fort peu de celui qu'on observe sur le sol siliceux.

L'inspection du Tableau nous montre que sur un même sol les cendres d'organes axiles provenant d'arbres différents renferment des proportions fort diverses des corps qui les constituent. La quantité de l'un d'eux, fixée par un poids donné de matière végétale, en tenant compte du taux des cendres, l'est encore davantage. Pour en donner un exemple, nous pouvons choisir la chaux et la comparer chez le robinier et le genêt. Les cendres en renferment chez le premier 58,99, chez le second 25,03. 1000^{kg} de substance sèche, chez le premier, en contiennent $13^{kg},214$, chez le second $5^{kg},482$.

Si nous passons en revue chacun des éléments des cendres, nous constatons des faits intéressants, tant au point de vue des exigences diverses des espèces qu'en ce qui

concerne le rôle de ces éléments dans la vie du végétal.

L'acide phosphorique varie dans des proportions considérables, du simple au double (cytise et ajonc); en outre, tandis que, dans les feuilles, sa teneur est en général en relation très rigoureuse avec la teneur en azote de ces mêmes organes, il ne paraît en exister aucune dans les organes axiles, puisque l'ajonc, qui renferme moins d'acide phosphorique que les trois autres espèces, est remarquable par l'élévation de son taux d'azote. La relation observée pour les feuilles s'explique cependant très bien par le rôle que le phosphore joue dans la constitution des matières albuminoïdes. Le phosphore ou l'acide phosphorique aurait-il un usage spécial dans la tige et les rameaux de certaines espèces, telles que le cytise, qui en absorbe tant?

Le taux du fer est variable, peu élevé : chez le robinier seul, il s'abaisse très notablement.

La chaux entre pour une part considérable dans la composition des cendres des quatre espèces; mais elle est particulièrement abondante dans celles du robinier, qui en contient près de deux fois autant que chacune des trois autres. Il est fort curieux de voir que non-seulement l'ajonc et le genêt, deux espèces calcifuges, en contiennent plus de 25 pour 100 du poids de leurs cendres, ce que nous avons déjà constaté pour d'autres espèces de la même catégorie, mais qu'en outre sous ce rapport elles diffèrent à peine du cytise, qui est calcicole. L'énorme taux du robinier est bien remarquable si l'on se rappelle que le sol sur lequel où il a crû est très pauvre en chaux (0,35 pour 100).

Le taux de la magnésie est, comme toujours, assez élevé et variable d'une espèce à une autre; ici encore, toutefois, l'ajonc et le genêt, qui présentent tant d'analogie, se rapprochent complètement, et le robinier présente le chiffre de beaucoup le plus faible. Cela semble corroborer une conclusion de nos recherches antérieures et de celles

d'autres physiologistes ou chimistes, à savoir que, dans une certaine mesure au moins, la magnésie paraît se substituer à la chaux et réciproquement.

La potasse est, avec la chaux, l'élément le plus important des cendres que nous examinons; son taux est plus variable que celui de cette base; il est beaucoup plus faible chez le robinier que chez les trois autres espèces, c'est-à-dire qu'il est en raison inverse de celui de la chaux. C'est un fait qui est en parfait accord avec les résultats de toutes nos recherches antérieures.

Le taux de la soude est variable, en général peu élevé. On sait le rôle peu important joué par cet alcali chez les plantes terrestres, peut-être même chez beaucoup d'espèces des marais salants, qui cependant en absorbent beaucoup [1]. Malgré cela nous croyons devoir appeler l'attention sur le taux relativement élevé de la soude (7,17 pour 100) chez l'ajonc, si commun sur toutes les côtes ouest de la France.

La teneur de l'acide sulfurique, assez peu élevée d'ailleurs, est en rapport presque rigoureux avec le taux de l'azote. C'est un fait complètement en accord avec ce que l'on sait du rôle de l'azote et du soufre dans la vie de la cellule végétale comme dans celle de la cellule animale.

Le taux de la silice varie dans de très larges limites. C'est chez l'ajonc et le genêt, deux espèces qui habitent exclusivement les terrains siliceux, qu'il est le plus élevé; il l'est même à un assez haut degré chez l'ajonc, où il forme plus de 11 pour 100 du poids total des cendres et vient immédiatement après la chaux et la potasse. Malgré cette coïncidence, nous persistons à penser que ces végétaux, comme tous ceux que l'on a pendant longtemps appelés *silicicoles*, sont fixés sur ces sols bien moins par le besoin

---

[1] *La soude dans les végétaux*, Note de M. Ch. Contejean; *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVI, p. 1151; 1878.

de silice que par le trouble apporté dans leurs fonctions par la présence d'un excès de chaux dans le sol.

Parmi les quatre espèces qui font l'objet de ce Mémoire, il en est une (le robinier faux acacia) dont nous avons étudié précédemment les feuilles, à divers âges, provenant de sujets ayant crû sur un sol identique. Il nous semble intéressant de rapprocher les résultats fournis par les analyses de feuilles et par celles des axes.

La teneur en azote des feuilles commence par être quatre fois plus forte que celle des axes; à l'automne la différence s'atténue, et, au moment de leur chute, elles en contiennent moins que ces derniers organes.

Il n'en est pas de même pour les cendres; la teneur en est constamment plus forte et la différence s'accentue avec la marche de la végétation. Les feuilles, au printemps, en contiennent environ trois fois plus que les axes n'en renferment à l'automne; au moment de leur chute, le rapport est de 5 à 1.

Quant aux proportions des divers éléments, l'analyse révèle une analogie très remarquable entre les jeunes axes contenant toute leur réserve alimentaire et les feuilles ayant atteint tout leur développement et se trouvant dans la plénitude de leur activité physiologique [1].

Les différences entre les teneurs des deux organes sont en général fort légères; elles n'acquièrent de l'importance que pour la chaux et la magnésie. Les feuilles contiennent 10,35 de la première base en moins et 7,86 de la seconde en plus. On voit qu'ici encore l'une de ces substances paraît se substituer à l'autre, ce qui est un fait de plus à l'appui de l'opinion que nous avons avancée plus haut. Il y aurait lieu de rechercher si cette substitution partielle de la magnésie à la chaux dans les feuilles en pleine activité est un fait purement accidentel ou si, au

---

(1) Récolte du 3 juillet.

contraire, elle ne serait pas normale. Cette dernière manière de voir nous semble la plus probable. En effet, pour le merisier comme pour le robinier, nous avons constaté que le maximum de la magnésie s'observait dans la récolte faite au commencement de juillet, ce qui s'accorderait avec la supposition qu'elle joue, à cette saison, un rôle qui ne serait pas entièrement identique à celui de la chaux.

Les résultats que nos recherches fournissent à la pratique ne sont pas sans importance.

En effet, l'énorme quantité de chaux que le robinier soutire au sol nous explique en partie pourquoi les massifs de cette essence se maintiennent difficilement sur des sols qui renferment cette base en faible quantité [1].

Nos analyses prouvent encore que le genêt et l'ajonc, arbustes sans valeur, demandent pour se constituer notablement plus d'azote que le robinier, espèce dont le bois se paye infiniment plus cher; qu'ils sont aussi riches et plus riches en cendres; qu'ils demandent moins de chaux, mais plus de potasse, base souvent fort rare dans la terre végétale; que, si l'ajonc exige un peu moins de phosphore, le genêt en exige beaucoup plus. La conséquence que nous pouvons tirer de ces faits est que l'enlèvement inconsidéré de ces arbustes, tel qu'il s'est pratiqué et se pratique encore si souvent, loin d'être utile à la forêt, peut lui devenir nuisible, d'autant que les sols sur lesquels ils sont particulièrement abondants ne se distinguent pas d'ordinaire par leur richesse en principes alimentaires pour les végétaux.

Le prix de vente des genêts et des ajoncs, comparé à celui du robinier, montre du reste quelle faible rémunération le propriétaire retire des quantités considérables de principes assimilables soustraites à sa forêt, combien il lui est plus avantageux de les laisser retourner au sol par la décom-

---

[1] Le robinier réussit d'ailleurs souvent assez mal sur les sols très calcaires, à cause des propriétés physiques défectueuses qu'ils présentent.

position sur place de ces végétaux, qui ne tardent pas à mourir dès que le massif se constitue.

Les genêts ne peuvent jamais fournir que des bourrées; dans le bois de Champfêtu, elles se vendent $3^{fr},50$ le cent. Les ajoncs ont moins de valeur encore. Le robinier faux acacia, utilisable dès l'âge de dix ans comme bois d'échalas, se vend alors en moyenne $12^{fr},40$ le stère ; si on le laisse vieillir, il devient un bois de premier ordre pour le charronnage ou la carrosserie et atteint dès l'âge de quarante à cinquante ans une valeur moyenne de 41^{fr} par mètre cube en grume.

Si nous ramenons les bourrées de genêt et les bois d'échalas au mètre cube [1], nous voyons que :

	fr.
1^{mc} de genêt vaut...............	2,33
1^{mc} de robinier (échalas) vaut.....	21,75
1^{mc} de robinier (carrosserie) vaut..	41,00

Il nous a semblé intéressant de rechercher la quantité de cendres et d'azote renfermée dans 1^{mc} de chacune des trois espèces et de les mettre en regard de la valeur commerciale maximum qu'elles sont susceptibles d'atteindre. Pour ce calcul, nous avons adopté les densités suivantes :

Robinier..........	0,727
Ajonc.............	0,938
Genêt.............	0,792

[1] Nous admettons pour cette conversion que le cent de bourrées équivaut à $1^{m},500$ et le stère de bois d'échalas à $0^{mc},57$. Ces valeurs résultent d'expériences nombreuses faites dans les forêts. Pour avoir un résultat rigoureux, il aurait fallu refaire ces expériences pour les espèces indiquées, mais dans le bois de Champfêtu cela était d'autant plus inutile, que les chiffres admis par nous sont un peu faibles et que par suite ils atténuent, au lieu de l'exagérer, l'écart entre les prix des marchandises inférieures et celui du bois de robinier de première qualité.

[1] Moyennes des densités insérées dans le *Catalogue raisonné des collections présentées par l'Administration à l'Exposition universelle de* 1867.

Ces densités ayant été calculées sur des bois soumis à la simple dessiccation à l'air libre, nous avons dû tenir compte de l'eau qu'ils renfermaient encore, et qui, d'après plusieurs recherches, s'élève en moyenne à 20 pour 100. Nos calculs nous ont donné pour 1 mètre cube :

	Cendres.	Azote.	Prix.
	kg	kg	fr
Robinier..........	13,082	4,730	41,00
Ajonc............	18,775	10,425	2,33
Genêt............	13,885	7,988	2,33

Le prix maximum atteint par le robinier est donc dix-sept fois et demi plus fort que celui des genêts et des ajoncs. Alors que les quantités d'azote soustraites par lui au sol seraient environ moitié moindre et la quantité des cendres sensiblement inférieure en réalité, la différence est plus grande encore parce que les robiniers exploitables, suivant une loi générale, renferment moins d'azote et de cendres que les axes très jeunes dont nous avons fait l'analyse.

En présence de tous les faits que nous venons de constater, il semble donc que l'opinion émise par nous soit justifiée et qu'il n'y ait lieu à enlèvement des ajoncs et des genêts que dans les deux cas suivants :

1° Lorsque l'on se trouve en présence d'usages consacrés par des titres ou par une coutume invétérée, contre laquelle il serait impossible de réagir immédiatement d'une façon complète ;

2° Pour débarrasser des jeunes plants d'essences précieuses qui courraient des risques sérieux, ce qui sera fort rare du reste dans une forêt bien conduite.

Pour terminer relativement à ce qui concerne la pratique, il n'est peut-être pas inutile de faire observer que la forte teneur de l'ajonc en azote lui donne comme aliment une certaine valeur : cela explique pourquoi, malgré ses rameaux épineux, il est recherché par le bétail, lorsqu'il est jeune.

II. Le bois de Champfêtu, comme nous l'avons déjà dit, présente des cytises faux ébéniers à la fois sur les sols calcaires, que l'espèce paraît rechercher lorsqu'elle est spontanée, et sur les sols siliceux. Pour reconnaître si la composition chimique de la terre exerce une influence sur cette espèce, nous avons soumis à l'analyse des axes de trois ans et des graines. Nous avons, en outre, recueilli et étudié au microscope seulement des axes plus âgés. Avant d'entrer dans aucun détail sur nos recherches, faisons une remarque préliminaire importante : c'est que, à l'inverse de ce que nous avons vu pour les espèces calcifuges, le cytise faux ébénier, placé sur un sol différent de ceux qu'il préfère, ne présente aucun signe de dépérissement sensible.

Nous n'avons à donner aucun détail sur la récolte des axes de trois ans provenant d'un sol siliceux, puisque nous nous sommes servis des échantillons décrits dans la première Partie de ce Mémoire.

Les axes du même âge, provenant de sujets ayant crû sur sol calcaire nous ont été fournis par le même taillis et ils ont été recueillis le même jour. Mais, les sols calcaires n'existant pas sur le plateau dans le canton des Quatre-Arpents, nous avons dû faire notre récolte dans une dépression située à 30^m environ, en distance verticale au-dessous du plateau. Nous avons d'ailleurs eu soin de choisir des sujets placés au bord d'un chemin parallèle à celui au bord duquel avait eu lieu notre première récolte, auprès d'une place vague et en terrain aussi peu incliné que possible, de manière à rendre à peu près nulle toute influence d'exposition.

La récolte des axes plus âgés et des graines a eu lieu pour le sol siliceux au canton de la Mare, âgé de treize ans, et pour le sol calcaire au canton de la Remise aux épines, âgé de quinze ans.

La première s'est opérée vis-à-vis du canton des Quatre-Arpents, dont l'autre terrain n'est séparé que par le che-

min dont il a déjà été fait mention; la seconde à 20^{m} environ de l'endroit où ont été recueillis les axes de trois ans, au bord du même chemin et dans des conditions identiques.

On voit que sol siliceux et sol calcaire sont chacun identiques pour toutes les récoltes faites sur eux. Nous avons déjà rappelé dans la première Partie de ce Mémoire l'analyse faite par nous du sol siliceux. Nous avons fait également deux analyses des sols calcaires du bois de Champfêtu. Mais comme ceux-ci, à la différence des sols siliceux, sont très variables dans la région, il nous a semblé utile de soumettre à l'analyse celui des Quatre-Arpents.

En conséquence, près des cytises recueillis, nous avons prélevé un échantillon de terre végétale; celle-ci avait une épaisseur de 0^{m},15 à 0^{m},20; elle était brune et renfermait, avec des silex, des fragments de craie.

En dessous d'elle, jusqu'à 0^{m},10 de profondeur, on trouvait des débris de craie, plus ou moins volumineux, colorés extérieurement en brun très clair. Ceux-ci reposaient sur la craie en place.

Pour la terre végétale, une analyse mécanique a donné :

Terre fine et moyenne	88,6
Cailloux calcaires et rognons de silex	11,1
Mousse, débris de racines, etc.	0,3
Total	100,0

La terre fine présentait la composition suivante :

Eau	5,59
Matières combustibles	10,78
Chaux	11,82
Magnésie et sesquioxyde de manganèse	0,26
Potasse	0,07
Soude	0,06
Acide phosphorique	0,08
Acide carbonique	7,85
Résidu insoluble	63,49
Total	100,00

Les 0,26 pour 100 de magnésie et de manganèse sont en très grande partie du sesquioxyde de manganèse.

Comme on le voit, ce sol est éminemment calcaire puisqu'il renferme la dose énorme de 11,82 de chaux, et que, en outre, il repose sur des débris calcaires pénétrables aux racines : celles-ci peuvent même venir se mettre en contact avec la craie en place, située seulement à une profondeur de $0^m,25$ à $0^m,30$. Le contraste est complet avec le sol siliceux, ne renfermant que 0,35 de chaux, et dont le sous-sol, jusqu'à une profondeur impénétrable aux racines, est plus pauvre encore.

Les sujets de trois ans provenant de sol calcaire ont été choisis, nous l'avons dit, dans des conditions aussi semblables que possibles à celles où se trouvaient les sujets venus sur sol siliceux.

La récolte s'est faite le même jour; elle a porté aussi sur des rejets. Ceux-ci sont en général plus allongés et plus nombreux que ceux du sol siliceux, mais ils ont presque tous perdu complètement leurs feuilles. Ce sont les seules différences appréciables.

Soumis à l'examen microscopique, les sujets des deux provenances ont montré un bois fort semblable; cependant, chez ceux du sol calcaire, le tissu fibreux est un peu plus abondant; la zone des gros vaisseaux par laquelle commence le bois de printemps est plus étroite, moins diffuse.

Traités par l'iode pour y étudier la distribution de l'amidon, les axes provenant du sol siliceux ont fourni les résultats décrits précédemment. Ils ont été les mêmes, en général, pour ceux du sol calcaire. Il est impossible de saisir aucune différence pour les sections âgées d'un an et de deux ans. Pour celles de trois ans, le parenchyme ligneux de l'année n'est pas plus riche que celui de la précédente, comme chez les sujets du sol siliceux, mais il paraît contenir plus de matière albuminoïde que chez ces derniers.

Les axes et leurs bourgeons, après enlèvement de toutes les feuilles, ont été soumis à l'analyse chimique dans les

conditions indiquées précédemment, et ils nous ont donné les résultats suivants :

	Taux des cendres.	Taux de l'azote.
Cytise (sol siliceux)..........	1,185	0,99
Cytise (sol calcaire).........	1,390	1,04

Les cendres ont présenté la composition suivante :

	CYTISE		DIFFÉRENCE en faveur
	(sol siliceux).	(sol calcaire).	du sol calcaire.
Acide phosphorique.	16,74	11,57	−5,17
Sesquioxyde de fer..	3,05	2,74	−0,31
Chaux...........	27,15	29,23	+2,08
Magnésie..........	17,76	12,31	−5,45
Potasse..........	23,77	24,50	+0,73
Soude...........	3,05	12,68	+9,63
Acide sulfurique....	4,52	3,73	−0,79
Silice............	3,96	3,24	−0,62
Totaux....	100,00	100,00	
Ac. carb. (pour 100).	13,81	18,43	

Un premier fait se dégage de l'examen de ces deux Tableaux : c'est que, dans leurs éléments les plus importants, ils offrent de grandes ressemblances pour les sujets des deux provenances ; on ne constate aucune de ces différences capitales que nous avions trouvées pour les espèces silicicoles croissant sur terrain calcaire. Cela nous explique comment le cytise, s'il semble préférer les sols calcaires, peut cependant végéter convenablement sur des sols très pauvres en chaux.

Cette remarque préliminaire faite, nous allons examiner en détail les éléments des deux Tableaux.

La différence pour le taux des cendres est faible : 17,38 pour 100 en plus chez le cytise du sol calcaire. La solubilité de celui-ci a donc été à peu près sans influence.

La différence pour l'azote est plus faible encore, 5 pour 100 environ, mais elle est à l'avantage des sujets du sol calcaire, qui présentent ce léger excédant.

Les éléments des cendres se divisent en deux groupes : ceux qui sont moins abondants sur sol calcaire et ceux qui présentent la proportion inverse. Les premiers sont l'acide phosphorique, le sesquioxyde de fer, la magnésie, l'acide sulfurique et la silice.

La silice est un corps fort peu important pour les végétaux, chez lesquels son rôle est à peu près passif; la différence est faible; il n'y a pas lieu de s'y arrêter.

Le sesquioxyde de fer est toujours peu abondant chez les végétaux, mais le fer paraît jouer un rôle dans la constitution de la chlorophylle, à tout le moins dans son action physiologique. Ses variations ont donc quelque intérêt; toutefois, la légère différence en moins constatée ici pour la proportion centésimale de cet élément des cendres perd toute importance au point de vue du végétal, parce qu'elle est plus que compensée par le taux plus élevé des cendres. Il n'en demeure pas moins remarquable que sur le sol calcaire cette proportion s'abaisse. C'est un résultat auquel nous ont conduits toutes nos recherches antérieures; il semble donc absolument démontré que la présence d'un excès de chaux dans le sol est toujours défavorable à l'absorption du fer.

La différence en moins pour l'acide sulfurique est faible, compensée par l'élévation du taux des cendres, et il y a d'autant moins lieu de s'y arrêter qu'il y a, comme l'on sait, toujours un peu d'incertitude sur la valeur des chiffres se rapportant à ce corps.

Les différences en moins pour la magnésie et pour l'acide phosphorique sont plus importantes; en ce qui concerne le premier de ces corps, il est très probablement suppléé en partie par la chaux, comme nous avons déjà eu occasion de le constater, pas complètement toutefois. Le phosphore est un corps de la plus haute importance pour les végétaux;

son taux est généralement en relation avec celui de l'azote, peu variable suivant les sols; il y a donc ici une anomalie, semblable d'ailleurs à celle que nous avons déjà signalée dans la première Partie de ce Mémoire, qu'il est fort difficile ou, pour mieux dire, impossible de s'expliquer. Les corps qui nous présentent un excédant, sur sol calcaire, sont la chaux, la potasse et la soude. Ce fait n'est pas étonnant pour le premier; il est plutôt singulier de ne pas constater un plus fort excédant, un quinzième environ, tandis que cet excédant a été énorme dans les mêmes conditions pour les espèces dites *silicicoles*.

La différence est faible pour la potasse, elle est toutefois accrue par le taux plus élevé des cendres, et ce corps joue un rôle si considérable dans la nutrition des végétaux, qu'il y a lieu de tenir compte même de ce faible excédant et d'y voir une des causes de meilleures réussites du cytise faux ébénier sur sol calcaire. Il est bien plus intéressant encore si nous le comparons à ce qu'on observe chez les espèces calcifuges. Celles-ci, en effet, transportées sur sol calcaire, en même temps qu'elles absorbent une énorme quantité de chaux, voient leur teneur en potasse diminuer d'une façon désastreuse pour elles. Nos recherches démontrent donc une fois de plus et très rigoureusement que, dans les faits d'élection d'un sol par une plante, il n'y a pas seulement une question physique, mais qu'au contraire la question chimique intervient directement. Pourquoi, d'ailleurs, des espèces souvent assez voisines, comme le cytise faux ébénier et le genêt à balai par exemple, se comportent-elles d'une façon aussi radicalement différente vis-à-vis du même sol? C'est ce que nous ne pouvons encore dire et ce que nous chercherons à élucider par voie expérimentale.

L'excédant de la soude sur sol calcaire est énorme, puisque les cendres en renferment quatre fois autant que sur sol siliceux, et nous verrons que les graines nous four-

nissent un résultat analogue. Il y a là assurément un fait remarquable, puisque cette base est contenue en fort petite quantité dans le sol, mais en même temps il est bien difficile d'en préciser la signification. C'est un problème de plus à ajouter à ceux que la soude nous offre déjà au point de vue de la Physiologie végétale.

Il y avait quelque intérêt à examiner des axes plus âgés, sinon au point de vue de l'analyse chimique, qui n'aurait pu nous apprendre rien de bien nouveau, au moins en ce qui concerne la structure du bois et la distribution soit de l'amidon, soit des matières albuminoïdes. Le jour de la récolte des axes jeunes, nous en avons donc pris des échantillons dans les cantons de la Mare (treize ans, sol siliceux) et de la Remise aux épines (quinze ans, sol calcaire); nous donnerons plus loin, quand nous parlerons des graines, quelques détails sur ces deux stations.

Le bois du cytise faux ébénier subit en vieillissant une légère altération qui se traduit par une couleur brun noirâtre; c'est à cette particularité qu'il doit son nom. Or, chez le cytise qui a crû sur sol siliceux, l'altération se manifeste après la septième année, tandis que chez celui qui provient d'un sol calcaire on la voit apparaître deux ans plus tard. En outre, l'écorce du premier est un peu moins épaisse, plus dense; son bois jeune (un à deux ans) est coloré en brun clair; les vaisseaux du bois de printemps sont plus nombreux et surtout plus gros que chez le second, dont le bois est jaune et les vaisseaux très fins.

L'étude microscopique s'est faite avec l'aide de l'iode pour déceler la fécule; de l'acide azotique et du réactif de Millon pour les matières albuminoïdes. L'écorce renfermait très peu de fécule et cela, dans toutes les régions, chez les sujets des deux provenances; ceux du sol calcaire contenaient peut-être un peu plus de matières albuminoïdes. Chez ceux du sol siliceux, le parenchyme ligneux était plein de fécule; les rayons en contenaient beaucoup, quoi-

qu'ils fussent loin d'être pleins; le tout formait un dessin très visible même à l'œil nu. Chez les échantillons provenant du sol calcaire, la quantité totale est plus faible et les rayons sont pauvres; par compensation, ils semblent beaucoup plus riches en matières albuminoïdes.

Afin de compléter notre étude, nous avons, on le sait, recueilli des graines: il importait, en effet, de savoir si ces organes ne seraient pas mieux constitués, plus riches en matières alimentaires pour l'embryon, sur sol calcaire et ne permettraient pas à l'espèce de s'y mieux propager.

La récolte des graines au canton de la Remise aux épines a eu lieu le 16 octobre 1875. La maturité était complète, la fécondité plus grande que dans le canton de la Mare. L'espèce y lutte mieux avec le reste de la végétation ligneuse, les rejets sont cependant un peu moins hauts; aux endroits les plus calcaires, leur plus grande hauteur est de $4^m,50$ sur $0^m,20$ de circonférence. Les rejets sont très nombreux; les rameaux portant les fruits sont assez souvent secs ou en voie de dessiccation; les graines sont colorées en noir suivant le caractère de l'espèce: ce sont toutefois les plus exposées au soleil qui sont les plus foncées. On voit dans le tapis végétal les espèces suivantes : *Coronilla varia, Buplorum falcatum, Hippocrepis comosa, Eryngium vulgare, Viola hirta, Cirsium acaule,* qui sont, à des degrés divers, des plantes calcicoles.

La récolte au canton de la Mare a eu lieu le 19 octobre 1875; la maturité était complète, les gousses plus longues et surtout plus larges que sur sol calcaire, mais la coloration en était moins foncée; il n'y a pas de différence notable pour les graines. Les rejets atteignent, mais très rarement, $5^m,50$ de hauteur sur $0^m,12$ de circonférence; ils ont grand'peine à lutter contre des espèces plus impor-

tantes : cerisier, chêne, orme, bouleau. Les rameaux fructifères sont parfois secs, morts sur de grandes longueurs. La végétation spontanée est caractérisée par le genêt à balais (*Sarothamnus vulgaris*) et la bruyère commune (*Calluna erica*), espèces éminemment calcifuges.

Les graines sont bien constituées, leur poids est sensiblement identique. On en a pesé un volume égal (1^{dc},934) et l'on a trouvé :

Sol siliceux.	134^{gr}
Sol calcaire	135

Il y a donc un très léger excédant à l'avantage des derniers, mais il dépasse à peine la tolérance à admettre pour de semblables déterminations. 1^{gr} contient 22 graines.

L'analyse immédiate de ces graines a donné les résultats suivants :

	Sol siliceux.	Sol calcaire.
Eau.	4,65	3,65
Matières azotées.	33,72	33,96
Matières grasses.	8,01	8,09
Matières minérales.	3,02	3,03
Matières non azotées. . . .	32,72	33,45
Cellulose.	17,88	17,82
Totaux.	100,00	100,00

On voit qu'il y a identité de composition immédiate pour les graines des deux provenances ; les différences en plus ou en moins sont trop faibles pour qu'il soit possible d'en tirer aucune conclusion. Nous avons soumis les cendres à une analyse qui nous a donné les résultats suivants :

	Sol siliceux.	Sol calcaire.	Différences à l'avantage du sol calcaire.
Acide phosphorique...	28,57	33,60	+ 5,03
Sesquioxyde de fer....	1,28	1,00	— 0,28
Chaux..............	12,45	13,60	+ 1,15
Magnésie............	30,22	20,00	—10,22
Potasse............	14,29	15,00	+ 0,71
Soude...............	2,93	7,20	+ 4,27
Acide sulfurique......	6,77	4,80	— 1,97
Acide silicique......	0,74	1,40	+ 0,66
Chlore..............	2,75	3,40	+ 0,65
Totaux....	100,00	100,00	

Ces chiffres confirment une fois de plus ce que nous savons de la composition des cendres de graines en général, notamment au sujet du rôle prépondérant qu'y joue l'acide phosphorique, et de leur forte teneur en magnésie.

Quant aux différences entre les cendres des graines des deux provenances, elles sont, à deux exceptions près, de même nature et dans le même sens que celles que nous avons trouvées pour les cendres d'axes aériens. Elles confirment donc pleinement ce que nous avons déjà dit à leur sujet. Les deux exceptions sont l'acide phosphorique et l'acide silicique, qui se trouvent en plus forte proportion dans les graines du sol calcaire, tandis que nous avons observé l'inverse pour les axes.

Le faible taux de l'acide silicique dans les cendres des deux provenances enlève toute importance à la différence constatée, en même temps qu'il montre la quasi-nullité du rôle joué par ce corps dans la constitution de la graine.

La différence, en plus, offerte par l'acide phosphorique est assez considérable, pas plus que celle en moins trouvée pour les axes; elle ne coïncide avec aucune variation notable dans la quantité d'azote. Ce qu'il y a de plus remarquable, c'est qu'elle correspond à un énorme déficit de

magnésie. Ce fait intéressant semble donner tort aux physiologistes qui voient dans l'accumulation de cette base dans la graine une conséquence de l'absorption de l'acide phosphorique auquel elle serait combinée.

Quant au déficit de magnésie, en parfait accord avec ce que nous avons observé pour les axes, il est absolument certain, car, son énormité ($\frac{1}{7}$) nous ayant frappé, l'analyse a été recommencée et nous a donné le même résultat.

De tout ce que nous venons d'exposer, il résulte un fait capital pour la physiologie et ses applications à la Géographie botanique et à la culture : tandis que, sur un sol présentant un excès de carbonate de chaux, la composition des cendres des végétaux *calcifuges* est complètement modifiée, défavorable pour leur nutrition, entraînant par suite leur dépérissement et bien souvent leur mort, d'autres espèces ne subissent dans les éléments de ces mêmes cendres aucune modification nuisible; si l'on observe quelque différence, elle est à leur avantage; par suite, elles peuvent prospérer sur ce sol, si défavorable aux calcifuges. Nos recherches sur le pin noir d'Autriche nous avaient déjà fait entrevoir ce fait, mais ces nouvelles études le mettent mieux en lumière.

La distribution naturelle du cytise faux ébénier à la surface du globe, fort capricieuse du reste, prouve que non-seulement il habite les sols calcaires, mais encore qu'on ne le rencontre guère ailleurs : il constitue ce que l'on désigne en Géographie botanique sous le nom d'espèce *calcicole*. Quelle est la raison de cette préférence marquée? Nous devons reconnaître que nos recherches ne fournissent pas une réponse parfaitement nette à cette question. Elles démontrent cependant que ce n'est pas à cause de besoins exceptionnels en chaux que le cytise faux ébénier se rencontre sur les sols calcaires, comme on l'avait affirmé pour lui et pour d'autres calcicoles sans s'appuyer sur des analyses. La différence entre

la teneur en chaux des axes des deux provenances, 2,08, est en effet insignifiante, et les cendres du cytise sur sol calcaire renferment seulement 29,23 pour 100 de cette substance, tandis que sur un sol purement siliceux celles du robinier faux acacia, espèce indifférente, en contiennent 58,99, c'est-à-dire plus du double.

Si la chaux n'exerce pas une action directe sur l'espèce, on ne voit pas, sauf en ce qui concerne la magnésie et la soude, dont le rôle physiologique est encore si obscur ou si problématique chez les plantes, qu'elle ait une bien grande influence médiate. Sans doute les différences constatées sur sol calcaire, au point de vue de l'azote, des cendres, de la manière de végéter, sont en général favorables à l'espèce : peuvent-elles déterminer des préférences aussi exclusives? Nous en doutons. Les propriétés physiques des sols, invoquées par de nombreux botanistes, fournissent moins encore la solution du problème. Elles sont non-seulement bien caractérisées, mais exagérées chez le sol siliceux du canton de la Mare, où cependant l'espèce se développe d'une façon satisfaisante.

Il nous semble que la concurrence vitale fournit l'explication la plus plausible du phénomène. Darwin lui a attribué un rôle que ce n'est point ici le lieu de discuter ; mais il a rendu un service incontestable aux sciences naturelles en appelant l'attention sur elle et sur l'action puissante qu'elle exerce dans l'économie générale des êtres organisés. Voici donc comment nous nous expliquerions son mode d'action au cas particulier : le cytise faux ébénier, supportant parfaitement les sols calcaires et y trouvant même des conditions un peu plus favorables, s'y implanterait facilement, parce qu'il n'aurait pas à redouter la concurrence des plantes calcifuges, dont plusieurs, très robustes, éminemment sociales, sont au contraire dans les meilleures conditions de lutte sur les sols siliceux; plusieurs espèces indifférentes, préférant aussi, dans une certaine mesure,

ces derniers sols, lui laisseraient également le champ libre. En résumé, le cytise faux ébénier se trouverait sur les sols calcaires non pas tant parce qu'il les rechercherait que parce qu'il les supporte.

Il serait dans le même cas que beaucoup de plantes maritimes, d'après les recherches de M. Contejean, résumées ainsi par lui ([1]) : « Il semble que beaucoup de plantes maritimes admettent la soude par tolérance plutôt que par nécessité et qu'elles n'occupent les lieux salés que parce que la végétation continentale leur laisse le champ libre. »

D'autres plantes *calcicoles* sont-elles dans le même cas? Cela est à peu près certain, et c'est pour cette cause, sans doute, que plusieurs d'entre elles ne sont pas aussi exclusives que les *calcifuges*. C'est ainsi qu'on en rencontre quelques-unes sur les porphyres et roches analogues du revers oriental des Vosges; telles sont, par exemple, *Clematis vitalba, Aquilegia vulgaris, Coronilla varia.* Mais faut-il étendre nos conclusions à toutes les espèces du groupe? Nous croyons qu'une telle généralisation serait téméraire. Quelques faits connus de tous les agriculteurs, relatifs au sainfoin notamment, les observations de MM. Godron, Pokorny et de l'un de nous sur les modifications apportées dans la végétation des tourbières par l'intervention de la chaux ([1]), ne lui sont pas favorables. De nouvelles recherches sont donc nécessaires pour nous permettre des conclusions générales.

Les résultats des recherches contenues dans ce Mémoire peuvent se résumer dans les propositions suivantes :

1° Les végétaux appartenant à une même famille naturelle et croissant sur le même sol peuvent présenter dans la quantité et la distribution de la fécule, dans le taux des

---

([1]) *La soude dans les végétaux,* Note de M. CH. CONTEJEAN, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. LXXXVI, p. 1151; 1878.

cendres et celui de l'azote des différences très notables.

2° La composition centésimale des cendres varie dans des limites encore plus étendues.

3° Ces différences sont d'autant plus grandes que les végétaux ont moins d'affinité, et, réciproquement, des genres très voisins ont une composition chimique très voisine.

4° Des trois propositions précédentes il résulte que les emprunts faits au sol par les espèces d'une même famille sont très inégaux et que certaines espèces sont beaucoup plus épuisantes que d'autres.

5° Parmi les Papilionacées, les arbrisseaux demandent autant et plus au sol que les arbustes ou les arbres les plus précieux.

6° La conséquence pratique de la proposition précédente est que la valeur commerciale, à peu près nulle, de ces arbrisseaux ne compense pas le tort fait au sol.

L'extraction des genêts et des ajoncs, si communs sur les sols pauvres en particulier, est une opération analogue à l'enlèvement des feuilles, désastreuse pour le sol, et que la nécessité seule peut justifier.

7° L'ajonc commun et le genêt à balais, espèces calcifuges, absorbent beaucoup plus de silice que le cytise faux ébénier et surtout que le robinier, mais il ne semble pas qu'il faille voir en cela une des causes qui leur font rechercher les sols siliceux.

8° Le cytise faux ébénier, malgré ses préférences pour les sols calcaires, ne présente rien d'exceptionnel dans sa teneur en chaux. Les cendres de ses axes aériens en renferment même moitié moins que celles des mêmes organes du robinier, espèce indifférente.

---

(1) GODRON, *Une promenade botanique aux environs de Benfeld*. Nancy, 1863. — POKORNY, *Erster Bericht der Commission zur Erforschung der Torfmoor* (*OEsterreichs Zool. bot. ver. in Wien*, p. 303; 1853). — FLICHE, *De la végétation des tourbières dans les environs de Troyes*. Nancy, 1876.

9° La composition chimique des axes aériens et des graines du cytise faux ébénier varient fort peu, suivant que l'espèce a crû sur sol calcaire ou sur sol siliceux. L'acide phosphorique, la magnésie et la soude présentent seuls des proportions notablement différentes.

10° La différence des sols ne se traduit pas notamment par une augmentation considérable de chaux et une diminution de potasse pour les sujets ayant végété sur sol calcaire. Il y a augmentation légère pour les deux corps, et le contraste est absolu avec les espèces calcifuges.

11° Les différences constatées sont généralement à l'avantage des sujets provenant du sol calcaire. Il ne semble pas cependant qu'il faille voir dans ce fait la cause principale du choix fait par le cytise faux ébénier de cette nature de sol. Il est probable qu'il les occupe surtout parce qu'il n'entre point dans ce cas en concurrence avec d'autres espèces moins bien organisées que lui pour y vivre, avec les calcifuges notamment, dont plusieurs lui font au contraire une concurrence redoutable sur les sols siliceux.

12° Cette conclusion s'applique sans doute à d'autres espèces calcicoles ; mais, dans l'état actuel de nos connaissances, on ne saurait l'étendre à tous les végétaux de cette catégorie ; de nouvelles recherches permettront seules de se faire une opinion à cet égard.

LES INSTRUMENTS DE LAVOISIER.

RELATION D'UNE VISITE A LA CANIÈRE (PUY-DE-DÔME), OU SE TROUVENT RÉUNIS LES APPAREILS AYANT SERVI A LAVOISIER;

Par M. TRUCHOT,
Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Clermont,
Directeur de la Station agronomique du Centre.

Je n'ai point la pensée, en écrivant ces lignes, de faire une fois de plus l'éloge du grand homme qui fut en France le créateur de la Chimie. Si l'on a généralement perdu de vue les pages éloquentes dans lesquelles ses contemporains, les Fourcroy ([1]), les Lalande ([2]), ont célébré tour à tour ses travaux et sa méthode, tout récemment un chimiste des plus autorisés, M. Wurtz, a caractérisé en deux mots le mérite de Lavoisier lorsqu'il a dit, à la première page de son Dictionnaire : « La Chimie est une Science française. Elle fut constituée par Lavoisier, d'immortelle mémoire. » Et, d'ailleurs, qui ne connaît ces belles leçons sur la Philosophie chimique professées en 1836 par l'illustre Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences ? Qui n'a relu, entre autres, la quatrième de ces Leçons, où M. Dumas, le continuateur de Lavoisier, apprécie avec une si grande autorité l'œuvre de son devancier et de son modèle? A cette époque, M. Dumas a pu dire : « Qu'a fait la France pour Lavoisier? Où trouver un monument qui rappelle sa mémoire, un simple buste qui lui soit consacré? Nous ne possédons qu'un portrait de Lavoisier ; c'est tout

---

([1]) *Notice sur la vie et les travaux de Lavoisier,* lue le 15 thermidor an IV, au Lycée des Arts.

([2]) *Notice sur la vie et les Ouvrages de Lavoisier,* par J. Lalande (*Magasin encyclopédique,* t. V, p. 174).

ce qui nous reste de lui, un portrait de famille peint par David. » Mais il ajoutait aussitôt :

« Le monument que la cendre de Lavoisier réclame, c'est une édition complète de ses Œuvres.... Je publierai cette édition.... Je doterai les chimistes de leur évangile (¹). »

Cette promesse, M. Dumas l'a tenue. Sous son inspiration, l'État, l'Académie des Sciences, la famille de Lavoisier, représentée par M. Léon de Chazelles, ont rivalisé de zèle pour cette publication que le Ministre de l'Instruction publique lui a confiée, et nous possédons depuis 1864 cette collection remarquable à tous égards, ce monument digne de Lavoisier et de la France (²).

Il existe un certain nombre d'objets, précieuses reliques du savant, que je me propose de faire connaître aux chimistes. Les personnes qui visitent les galeries du Conservatoire des Arts et Métiers à Paris peuvent voir réunis, depuis longtemps, quelques instruments et appareils ayant servi à Lavoisier. Ce sont :

L'appareil de Lavoisier et Laplace pour la recomposition de l'eau;

Le grand ballon ayant servi à la synthèse de l'eau;

Le modèle original du calorimètre de Lavoisier et Laplace;

L'appareil original de Lavoisier pour déterminer la chaleur de recomposition de l'eau;

L'appareil original pour l'étude des fermentations;

L'appareil original pour l'analyse des produits de la combustion des huiles;

Une machine pneumatique de Fortin;

Un baromètre à deux colonnes;

Une lentille de 1^m,20 de foyer;

(¹) *Leçons sur la Philosophie chimique*, p. 200 et suiv.

(²) Il a été publié quatre Volumes des *Œuvres de Lavoisier*; un cinquième et dernier est en préparation.

Les aéromètres de Lavoisier;

Une cuve pneumatique.

Mais ce n'est pas tout ce qui reste des instruments qui ont servi aux travaux de Lavoisier. Son laboratoire de Chimie, son cabinet de Physique ont été pieusement conservés par la famille de Mme Lavoisier, et je dois à M. Étienne de Chazelles, qui en est actuellement l'heureux possesseur, le plaisir, je devrais dire le bonheur, d'avoir pu en prendre connaissance, en dresser l'inventaire et toucher un à un, non sans une émotion facile à comprendre, tous ces objets qui rappellent les travaux féconds de l'immortel fondateur de la Chimie.

Pour faire partager aux chimistes le plaisir que j'ai éprouvé moi-même, je vais les conduire, loin de Paris, au château de la Canière, à 6^km^ d'Aigueperse (Puy-de-Dôme), et recommencer avec eux l'examen de ces richesses scientifiques constituant un véritable musée et dont ils ne soupçonnaient sans doute pas l'existence.

Tout d'abord, si nous entrons dans une des grandes salles du rez-de-chaussée, nous sommes frappés d'une respectueuse admiration à la vue du portrait de famille, grande et belle toile de David, que rappelle M. Dumas.

Lavoisier est assis à une table; il tient une plume et regarde Mme Lavoisier, debout, appuyée sur son épaule et posant une main sur le bord de la table. Le savant est au milieu de ses appareils; il relate quelque résultat obtenu, quelque conquête scientifique, et il fait trêve un instant à ses occupations favorites pour accorder quelques minutes à l'affection. Peut-être aussi l'épouse du grand homme a-t-elle voulu être représentée s'intéressant à un travail de Chimie. Elle n'était point étrangère aux progrès de la Science, car la bibliothèque de Lavoisier contient des Ouvrages qu'elle a traduits, entre autres celui de Kirvan, intitulé *De la force des acides et de la proportion des*

substances qui composent les sels neutres. On sait d'ailleurs que Mme Lavoisier a gravé elle-même les remarquables Planches du *Traité de Chimie*.

Le tableau représente les deux personnages de grandeur naturelle; il est de L. David : c'est dire quelle est sa valeur, abstraction faite du sujet. Il a été payé au peintre 7000^liv, comme l'indique la quittance suivante trouvée dans les papiers de Lavoisier :

« Je reconnais avoir reçu de Monsieur Lavoisier la somme de sept mille livres pour le payement d'un tableau représentant Monsieur et Madame de Lavoisier, dont quittance, à Paris, ce 16 décembre 1788.

» David. »

Ouvrons maintenant le cabinet. La grande quantité d'appareils qui y sont accumulés témoigne du soin respectueux avec lequel la famille de Lavoisier a cru devoir préserver de la destruction des objets quelquefois vulgaires. Il y a là de simples tubes, des thermomètres bien communs; mais ce sont des outils qui ont servi à Lavoisier. Chacun d'eux peut rappeler une découverte remarquable, une recherche importante; tout ici a son prix, au moins comme souvenir.

Mais il y a de plus, il y a surtout des instruments ou des appareils du plus haut intérêt. Qu'on en juge :

Voici d'abord des balances. Les balances de Lavoisier ! En voyant ces instruments d'une précision qu'on n'imagine guère pour l'époque où ils ont été construits, comment ne pas songer que c'est par leur emploi que Lavoisier a renouvelé la Science ou plutôt a créé la Chimie? C'est la balance à la main qu'il a renversé la théorie du phlogistique, c'est au moyen de la balance qu'il a pu faire ces

nombreuses déterminations analytiques qui ont ouvert une voie si féconde pour la Science.

On lit dans le *Traité de Chimie* (¹) :

« On ne peut se dispenser d'avoir, pour opérer commodément, trois excellentes balances. La première doit peser jusqu'à 15^{liv} et 20^{liv}, sans fatiguer le fléau. Il n'est pas rare d'être obligé, dans des expériences chimiques, de déterminer à un demi-grain près ou un grain tout au plus la tare et le poids de très grands vases et d'appareils très pesants. Il faut, pour arriver à ce degré de précision, des balances faites par un artiste habile et avec des précautions particulières ; il faut surtout se faire une loi de ne jamais s'en servir dans un laboratoire, où elles seraient immanquablement rouillées et gâtées : elles doivent être conservées dans un cabinet séparé où il n'entre jamais d'acides. Celles dont je me sers ont été construites par M. Fortin ; leur fléau a 3^{pi} de long, et elles réunissent toutes les sûretés et les commodités que l'on peut désirer. Je ne crois pas que, à l'exception de celles de Ramsden, il en existe qui puissent leur être comparées pour la justesse et pour la précision. Indépendamment de cette forte balance, j'en ai deux autres qui sont bannies, comme la première, du laboratoire ; l'une pèse jusqu'à 18 ou 20^{onc}, à la précision du dixième de grain ; la troisième ne pèse que jusqu'à 1 gros, et les $\frac{1}{512}$ de grain y sont très sensibles.

» Je donnerai à l'Académie, dans un Mémoire particulier, une description de ces trois balances, avec des détails sur le degré de précision qu'on en obtient. »

La description promise par Lavoisier en 1789 n'a pas été faite, mais les balances sont là ; elles sont là toutes les trois.

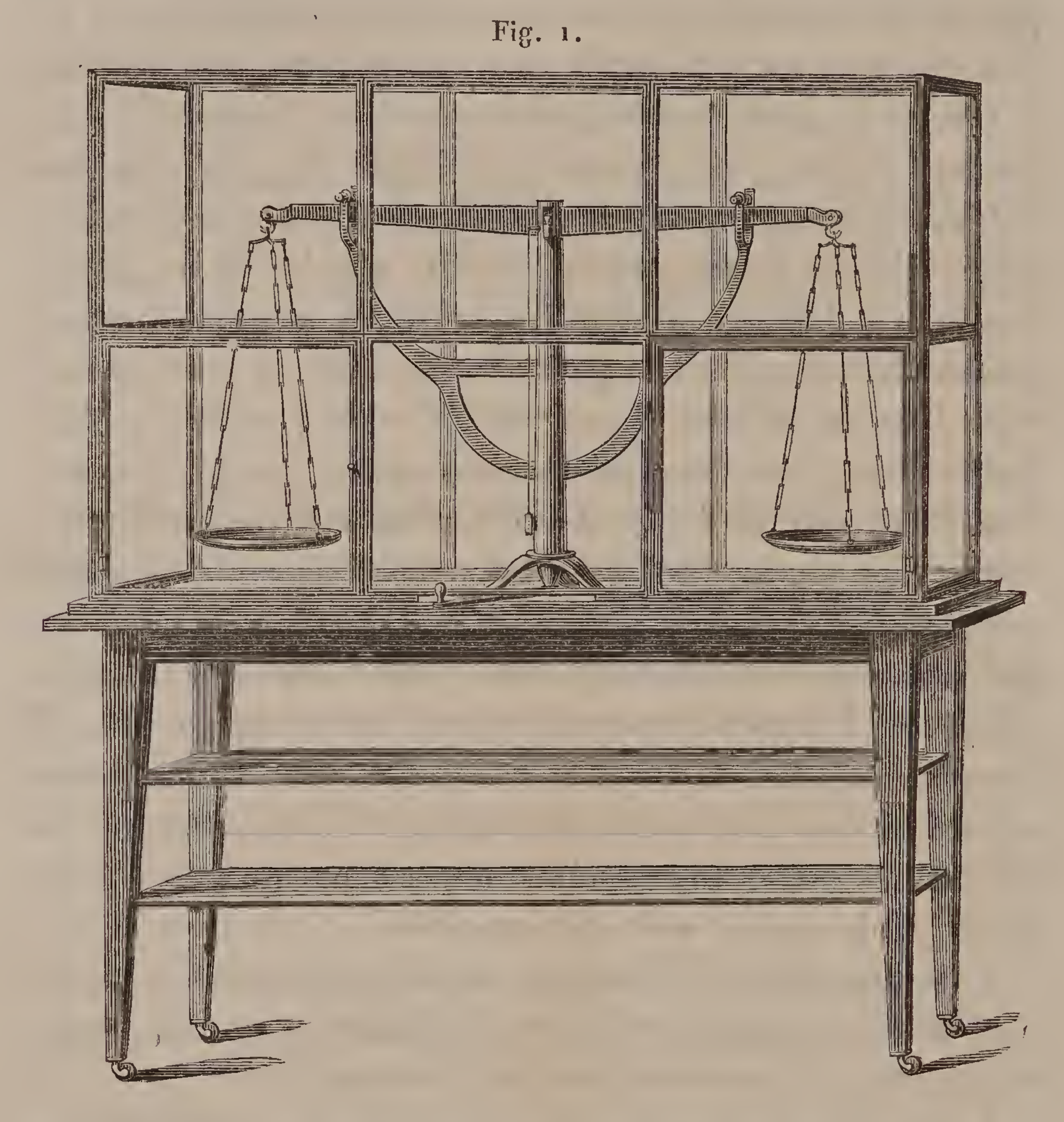
La grande (*fig.* 1), avec son fléau de 3^{pi} de long, est placée sur un meuble avec lequel elle fait corps. Une cage

---

(¹) *Œuvres de Lavoisier,* t. I, p. 251.

vitrée la recouvre, et on lit sur une traverse de cuivre : *Fortin, à Paris.* Un fil à plomb qui descend le long de la colonne et aboutit à un point de repère permet de la placer convenablement. Trois plateaux de rechange et des supports variés servent à la pesée des corps de formes bien diverses. Le fléau porte vers ses extrémités

Fig. 1.



deux pointes qui se recourbent horizontalement et qui se meuvent vis-à-vis une échelle verticale fixe. La coïncidence est observée au moyen de deux lunettes placées en avant de ces pointes, comme l'indique la *fig.* 2.

La moyenne (*fig.* 3) rappelle nos bonnes balances de précision, et Lavoisier n'est pas allé trop loin en disant que, chargée de 600^{gr}, elle trébuche sous l'effort de $0^{gr},005$. Elle

est placée dans une cage vitrée, sur un meuble en marque-

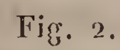
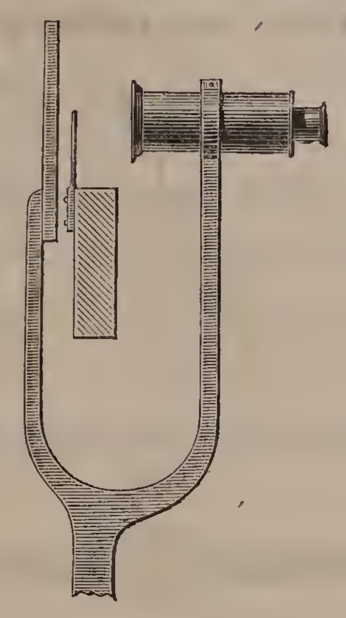
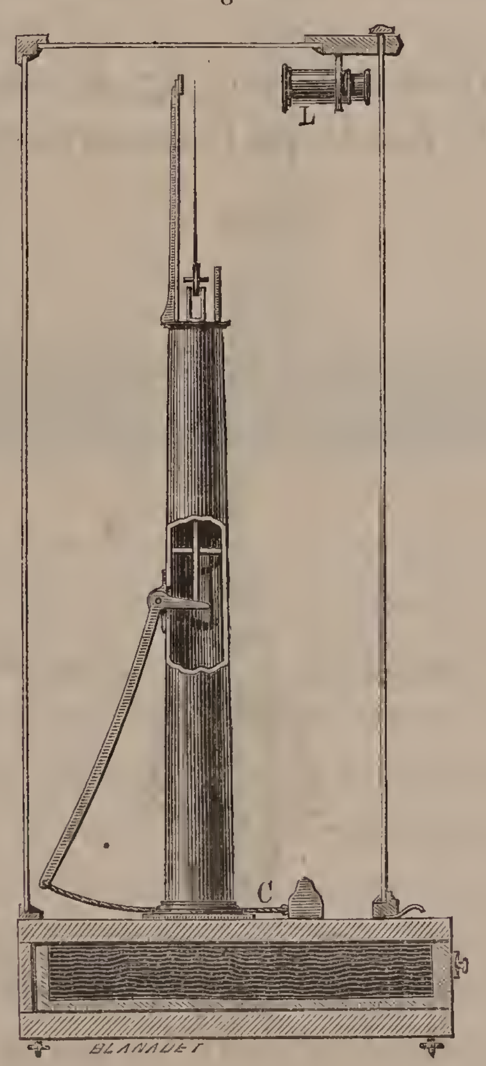


Fig. 2.



terie de bois de rose, sans pieds, mais avec des vis calantes.

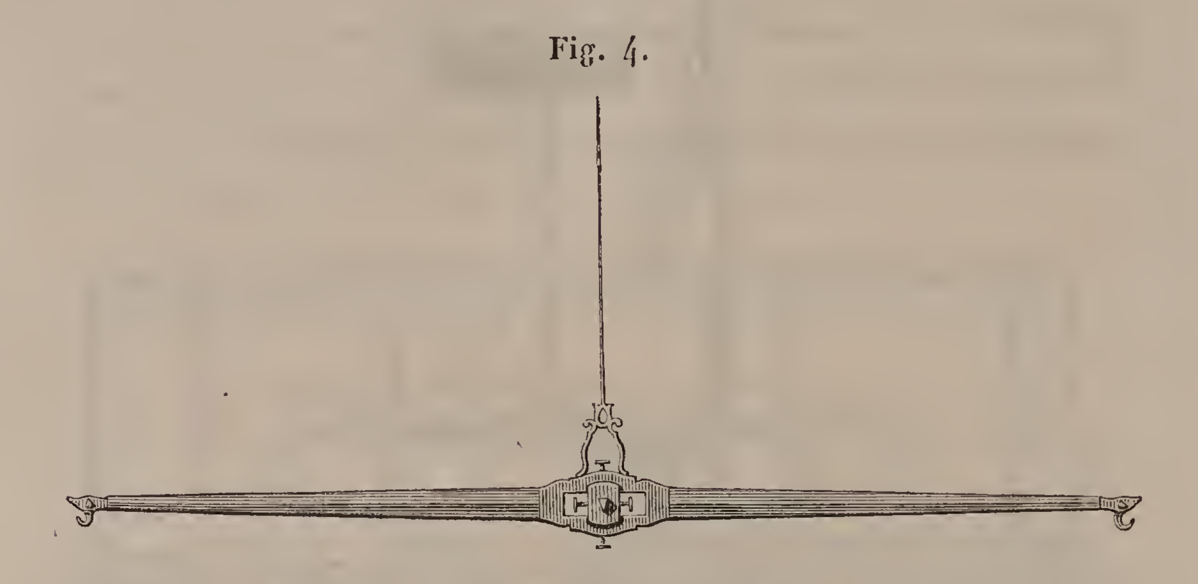
Fig. 3.



Le fléau, long de $0^m,50$, est surmonté d'une aiguille de

$0^m,20$; une lunette L fixe permet de suivre cette aiguille se mouvant sur un cadran. Les trois couteaux sont en acier, et les plateaux à étriers, suspendus par un seul fil d'acier,

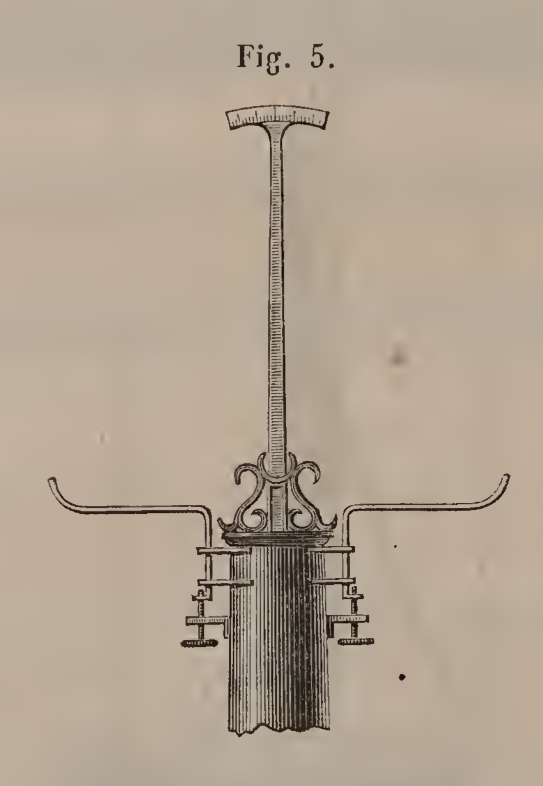
Fig. 4.



sont formés par des cuvettes de verre de $0^m,11$ de diamètre.

Le fléau, représenté à part (*fig.* 4), se soulève en tirant une cordelette C (*fig.* 3) qui fait mouvoir un levier articulé

Fig. 5.

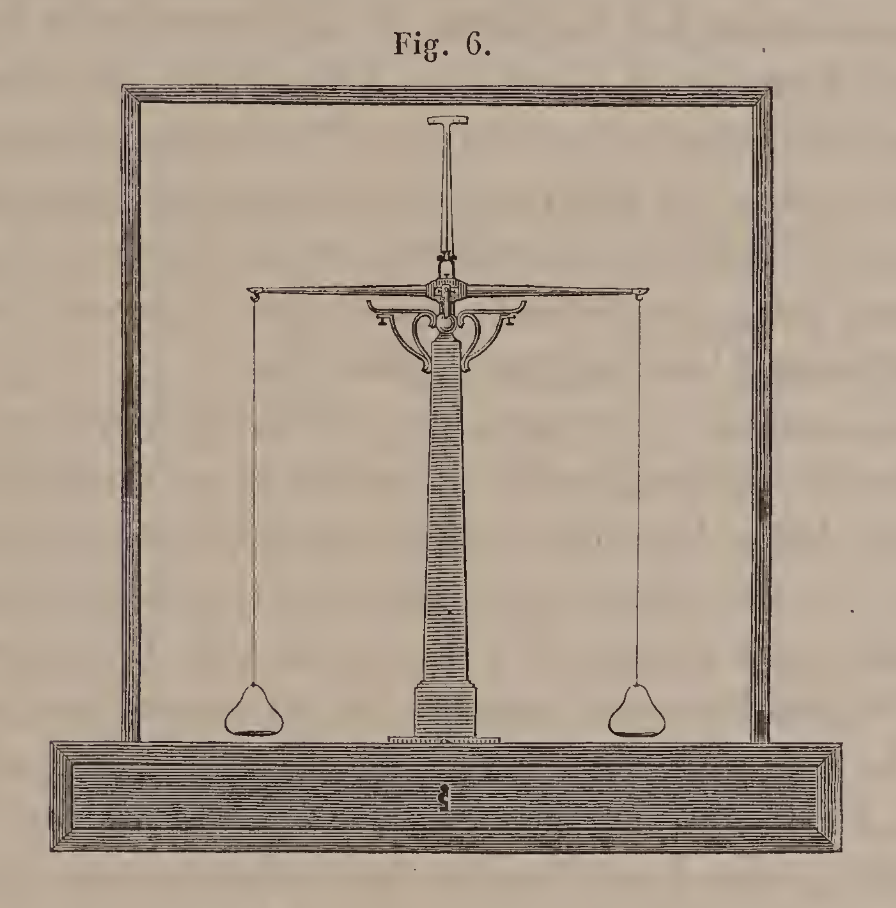


dans l'intérieur de la colonne. Pendant le repos, ce fléau est soutenu par des fourchettes placées sous chaque bras (*fig.* 5).

La petite balance, dont la *fig.* 6 donne une idée suffisante, est semblable à la moyenne, aux dimensions près. Le fléau a $0^m,28$ de long, et les plateaux, également à étriers, sont formés par des verres de montre de la dimension d'une pièce de 1^{fr}. Sa sensibilité est telle, qu'elle accuse les dixièmes de milligramme.

On se demande ce que l'on doit le plus admirer, ou de Lavoisier se servant de ces instruments pour des expé-

Fig. 6.



riences qui réclamaient une si grande précision, ou de Lavoisier les faisant construire dans de telles conditions.

Dans le tiroir de la petite balance, on trouve un petit papier enveloppant quelques traces de poussière et portant la suscription suivante de la main de Lavoisier : 26 *mars* 87. *Résidu de la combustion du charbon.* C'est à la fois une date et le souvenir d'une expérience pleine d'intérêt. Le même tiroir contient des fils métalliques d'une extrême finesse. Serait-il téméraire de supposer que Lavoisier se servait de ces fils pour obtenir lui-même les poids représentant les fractions du grain, à

l'usage de sa petite balance? En tout cas on ne trouve nulle part, dans le cabinet, les poids dont il faisait usage pour le service de ces trois balances, et entre autres les subdivisions *décimales* de la livre poids de marc qu'il avait fait construire par Fouché ([1]) avant l'établissement du système métrique.

Par contre, une série de poids, que Lavoisier pouvait qualifier de nouveaux, excitera l'intérêt des physiciens et en particulier des membres de la Commission internationale du mètre. Ce sont : un kilogramme en laiton, de forme cylindrique; un poids de 5^{hgr}, de même forme et de même matière, et enfin une boîte contenant, sous la forme de parallélépipèdes rectangles, les subdivisions du kilogramme jusqu'au gramme, également en laiton. Tous ces poids portent l'estampille *modèle Fortin*.

On pourrait être surpris que Lavoisier, mort en 1794, eût eu à sa disposition les nouveaux types de poids, alors que le dépôt légal du kilogramme dans les archives de l'État n'a été effectué que plus tard; mais M. Dumas a constaté, par l'étude des manuscrits de Lavoisier, que celui-ci est l'auteur de toutes les déterminations qui ont fixé le poids du décimètre cube d'eau. Il a donc dû posséder les premiers poids construits et, avant tout autre, en faire usage dans l'emploi des balances qui viennent d'être retrouvées.

Outre les balances de précision dont il vient d'être question, nous rencontrons les objets suivants servant à la pesée, mais qui n'ont pas à beaucoup près le même intérêt; ce sont :

Deux petits trébuchets à main avec poids carrés en cuivre;

Une petite balance romaine très sensible, dans un étui;

Un gros peson;

([1]) *OEuvres de Lavoisier*, t. I, p. 249.

Un petit peson à aiguille et à ressort, avec cette inscription : *Sanegatti invenit et fecit; Rouen*, 1789;

Une centaine de poids chinois en bronze.

Passons aux thermomètres. Ils sont très nombreux et leur examen va nous rappeler divers travaux de Lavoisier, en même temps qu'il montrera une fois de plus la précision que le savant exigeait de tous ses appareils.

1° Le plus intéressant peut-être est un grand thermomètre à mercure construit par *Mossy, quai Pelletier, à la Croix d'or, à Paris, en* 1780. Le réservoir est volumineux et protégé par des cercles de laiton. La tige, de 1^m de haut, est fixée sur une glace épaisse encadrée de cuivre jaune. La division va de — 15° à 80° R. Elle a été obtenue par Richer, qui a marqué les dixièmes de degré par des traits au diamant. Ce thermomètre est construit sur le modèle de celui que Lavoisier a déposé le 4 juillet 1783 dans les caves de l'Observatoire, où il se trouve encore aujourd'hui, et qu'il a si minutieusement décrit (1); il a été fait dans le même temps, avec les mêmes soins; la division a été tracé par le même Richer, *artiste habile, qui a employé à cet effet une très bonne machine à diviser* (2).

On peut admettre, ce me semble, que cet instrument réalisait une première pensée de Lavoisier, qui se décida ensuite à construire un autre thermomètre plus sensible encore : celui-ci est divisé en dixièmes de degré et chaque division occupe environ $0^m,001$, ce qui permet d'évaluer sensiblement les centièmes de degré; le thermomètre des caves de l'Observatoire donne facilement les demi-centièmes.

Il sera intéressant de comparer ces deux thermomètres construits depuis près d'un siècle, mais qui ont été placés

(1) *OEuvres de Lavoisier*, t. III, p. 421.
(2) *Ibid.*, t. III, p. 422.

dans des conditions si différentes : l'un, celui de l'Observatoire, est resté constamment à une température d'environ 9° R., tandis que l'autre a subi les variations de température des étés et des hivers qu'il a traversés.

2° Le thermomètre suivant, qui est encore signé *Mossy* et qui porte la date de 1782, présente une disposition spéciale que nous retrouverons dans d'autres, construits vers la même époque, et qui est fort ingénieuse pour le temps où l'on ne savait pas encore graver les divisions sur la tige même du thermomètre. Le réservoir contenant le mercure est cylindrique ; la tige, deux fois recourbée à angle droit à la suite du réservoir, peut s'engager par une ouverture circulaire pratiquée dans une règle de verre divisée au diamant. De la sorte, le réservoir du thermomètre est d'un côté de la règle et la tige s'applique sur l'autre. Il va de — 15° à 90° R. et il est gradué en cinquièmes de degré. On a indiqué sur la graduation les froids de Paris en 1776 (— 15°,4) et en 1740 (— 11°), ainsi que la température maxima de Paris en 1753 (31°).

3° Un thermomètre semblable au précédent, construit par Fortin en 1783, va de — 36° à 105° R. Il est aussi gradué en cinquièmes de degré. Il indique de même les froids de Paris en 1709 (— 17°) et en 1776 (— 15°,4).

On comprendra l'intérêt que peuvent offrir ces deux thermomètres en lisant les Mémoires qui relatent les expériences faites par ordre de l'Académie sur le froid de 1776 comparé à celui de 1709, expériences auxquelles Lavoisier prit la plus grande part [1].

4° Voici une boîte-étui contenant quatre thermomètres avec la suscription : *Fortin, place Sorbonne; Paris,* 1786. Deux d'entre eux affectent la disposition du précédent et vont de — 23° à 85° R.

Les deux autres, à réservoirs sphériques, ont un autre

---

[1] *OEuvres de Lavoisier,* t. III, p. 352 et suiv.

mode de graduation. La tige est divisée au diamant de 20° en 20°. Un curseur en laiton, divisé en vingt parties égales, subdivise tour à tour chaque intervalle. L'un va de 0° à 80° R., l'autre de 0° à 120° R.

5° Quatre grands thermomètres portant des bouchons à la tige ont servi à des bains d'huile. La graduation est effectuée sur de minces échelles en bois avec vernier, pour évaluer les fractions de degré. Ils sont réunis dans un étui.

6° Une boîte-étui contient quatre thermomètres qui, cette fois, sont gradués sur tige, toujours au moyen du diamant. Pour arriver à ce résultat, on a usé d'un côté la tige de verre, de manière à obtenir une surface plane sur laquelle sont tracées les divisions. Ces thermomètres, qui semblent très précis, portent la mention : *Chricton fecit*.

7° Le suivant est un thermomètre à alcool, disposé sur une planchette en bois plus ou moins vermoulu. Le tube a été cassé à la partie supérieure et l'alcool a disparu en grande partie. Cet instrument, quoique brisé, n'en est pas moins précieux à conserver, car il a été construit par Cappy (*Cappy fecit*), et il est peut-être l'un de ceux qui ont servi pour le grand travail sur le froid de 1776. Lavoisier y mentionne, en effet, un thermomètre à esprit-de-vin construit par Cappy. Celui-ci, qui est divisé de — 32° à + 55°, indique les froids de Paris en 1709 (— 16°), en 1742 (— 13°), en 1754 (— 11°), en 1740 (— 10°,5) et en 1763 (— 10°).

8° Un thermomètre à mercure, à réservoir sphérique très petit, est fixé sur une règle en cuivre de $0^m,30$ qui n'occupe que la moitié supérieure de la tige et qui est divisée de 0° à 210°. Cet instrument a dû être construit pour une recherche spéciale exigeant une longueur de $0^m,32$ entre le réservoir et le commencement de la graduation.

9° Voici encore un thermomètre à mercure, fixé sur une règle en bois divisée de 30° à 112° et qui porte de plus les

indications suivantes : F vis-à-vis le 32e degré, T vis-à-vis 55°, $\frac{S}{H}$ vis-à-vis 76°, $\frac{B}{H}$ vis-à-vis 98° et $\frac{F}{H}$ vis-à-vis 112°.

10° Le thermomètre suivant présente les mêmes indications F, T, $\frac{S}{H}$, $\frac{B}{H}$ correspondant aux mêmes températures, mais sa forme est bien différente. Sa tige, courbée en cercle, dont le réservoir occupe le centre, est fixée sur une espèce de cadran d'émail. Il est signé : *J. Bleuler, London.*

11° Un thermomètre à mercure, construit par *Mégnié, ingénieur breveté du roi, cour du Commerce, faubourg Saint-Germain, à Paris,* est placé sur une règle en cuivre supportée par quatre pieds. La nature du support indique un thermomètre d'appartement plutôt qu'un instrument de recherche.

12° Six thermomètres à mercure, à réservoirs sphériques ou cylindriques, ont le sommet de la tige recourbé, pour s'adapter sans doute à une règle divisée. Les tiges ne portent aucune graduation.

13° Un thermomètre à mercure, non gradué et de 0^{m}, 40 de long, a un réservoir formé d'un tube contourné en hélice de sept ou huit spires.

14° Citons enfin un instrument qui présente une disposition rappelant le calorimètre de Favre et Silbermann.

Un gros réservoir est plein d'alcool rougi. De la partie inférieure part un tube qui se recourbe, devient vertical et se termine par une boule ouverte servant à l'introduction de l'alcool. Le réservoir, au lieu d'être complètement sphérique, présente à la partie supérieure une cavité qui permet de recevoir les corps dont la température se communique à l'alcool, en faisant monter ou descendre le liquide dans le tube vertical.

Ce réservoir est placé d'ailleurs au centre d'une boîte en bois dont les parois internes sont garnies de feuilles

d'étain, et de la sorte il est protégé contre les influences extérieures.

Un second exemplaire, semblable au premier, a été brisé.

Nul doute que Lavoisier n'ait eu pour but de déterminer les quantités de chaleur dégagées par des réactions qu'il produisait dans la cavité du réservoir de ce curieux thermomètre.

Parmi les instruments ayant appartenu à Lavoisier, il fallait s'attendre à trouver des baromètres. Déjà un baromètre à deux colonnes figure dans les appareils placés au Conservatoire et offre un exemple frappant de cette précision que Lavoisier voulait obtenir dans toutes ses déterminations. En effet, au moyen de deux tubes plongeant dans la même cuvette, il savait à chaque lecture, par la comparaison des hauteurs mercurielles, si les chambres barométriques étaient bien purgées d'air.

Un second instrument, plus intéressant encore, comme on le verra plus loin, existe chez M. de Chazelles. Il porte, gravée sur une plaque de cuivre, l'inscription suivante : *Baromètre de Mégnié. Pour M. de Lavoisier, de l'Académie royale des Sciences, etc. N° 2. 1779.*

C'est à Mégnié que Lavoisier confiait la construction de ses baromètres ; une note de sa main, ainsi conçue, constitue une véritable commande :

« *Note pour Mégnié.* — Un baromètre portatif de Ramsden, dont le tube soit un peu plus gros que ceux qu'il a faits jusqu'ici. La division française de demi-ligne en demi-ligne avec le nonius comme on a coutume de le faire pour la division anglaise. Il est nécessaire que le mercure ait bien bouilli. »

Je ne saurais mieux faire, pour donner une idée exacte de l'instrument dont il s'agit ici, que de reproduire, malgré son étendue, la description qu'en donne le constructeur lui-même. Ce document inédit donne, d'ailleurs, des dé-

tails intéressants sur l'état de la question du baromètre alors que Fortin n'avait pas encore construit celui que l'on a adopté généralement depuis, et fournit un exemple de plus de la protection que Lavoisier accordait aux artistes dans l'intérêt de la science.

DESCRIPTION DU BAROMÈTRE SUSPENDU DE MÉGNIÉ.

« La principale idée de ce baromètre était conçue depuis 1778, temps où je pris l'habitude d'aller dans une de nos Académies; mais cette idée générale a éprouvé des augmentations considérables lorsque je me proposai de la mettre à exécution. En consultant M. de Lavoisier, j'aperçus de quelle utilité pouvaient être les tubes accouplés.

» J'adoptai avec empressement cet excellent moyen de s'assurer si le mercure est bien purgé d'air; mais, comme ce travail exigeait des dépenses au-dessus des facultés d'un artiste, les physiciens auraient été privés encore longtemps des services que cet instrument peut rendre sans le zèle de M. de Lavoisier, qui a sacrifié les fonds pour huit de ces instruments. Cette manière généreuse de contribuer au progrès des arts est bien véritablement le moyen d'accroître les découvertes et de perpétuer les talents.

» C'est donc à M. de Lavoisier qu'on est redevable des perfectionnements que je donne au baromètre, je le dis avec autant de plaisir que de reconnaissance. »

MÉMOIRE SUR LE NOUVEAU BAROMÈTRE.

« Le baromètre est un instrument suffisamment connu des physiciens. Ses propriétés sont si intimement liées avec toutes les Sciences, qu'il est inutile d'en détailler les avantages pour justifier le travail qu'on peut faire afin de lui donner de nouveaux degrés de perfection. Il suffit d'ailleurs de citer les gens célèbres qui s'en sont occupés pour ôter tous les doutes sur l'importance de sa précision.

» M. Deluc a publié à ce sujet des idées lumineuses; personne avant lui n'avait traité cet instrument avec autant de tact et de clarté; mais on voit dans l'Ouvrage de M. Deluc que la pratique des bons artistes n'a

point accompagné ses recherches. Les divisions pratiquées sur du papier, appliquées sur du bois, laissent les incertitudes de leur agrandissement par l'humidité. D'ailleurs, ces mêmes divisions ne sous-divisent la ligne qu'en quatre parties, et il faut deux observations, sur chacune desquelles on peut faire une erreur d'estime à cause de la convexité du mercure, en sorte que le baromètre à siphon que M. Deluc avait adopté ne paraît maintenant aux physiciens que comme un baromètre théorique.

» Ramsden, artiste d'Angleterre, fit, d'après M. Deluc, un baromètre très ingénieux; c'est le premier que j'aie vu qui mesure le mercure au transparent, et cette découverte mérite bien l'estime qu'on a marquée pour les talents de son auteur. Il ne restait qu'une incertitude dans le baromètre de Ramsden : c'était l'observation de la partie inférieure. Son flotteur mobile sur la surface du mercure a une pesanteur quelconque, et, de telle matière qu'on le fasse, il équivaut toujours au poids d'une colonne d'air assez considérable. Ce calcul, à la vérité, pourrait se faire et se déduire de l'observation si l'on n'avait pas d'autres moyens et si la pesanteur du flotteur était le seul inconvénient qu'il entraîne; mais il exige une observation sur laquelle on peut commettre une petite erreur, son frottement avec les parties contre lesquelles il se meut pouvant bien le faire plonger un peu plus une fois que l'autre.

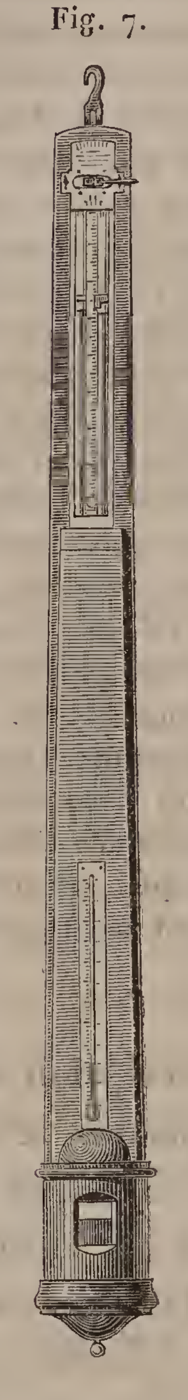
» L'observation du baromètre est plus facile et plus prompte en le supprimant, comme l'a très bien remarqué M. l'abbé Fontana en parlant du baromètre qu'il fit exécuter à Florence; mais la construction de M. Fontana entraînait tant de difficultés d'exécution, qu'aucun artiste n'a essayé de la suivre : il est de la plus grande difficulté de mesurer, suivant son principe, la distance réelle du plan de mercure au vingt-huitième pouce pour graduer son échelle; c'est ce à quoi j'ai tâché de remédier par ma nouvelle construction. »

Vient ensuite une description minutieuse, avec figures à l'appui, de toutes les parties de l'instrument. Qu'il me suffise, pour abréger, de dire que les deux tubes barométriques (*fig.* 7.) sont fixés sur toute leur longueur dans un châssis rectangulaire en laiton, ouvert longitudinalement à la partie supérieure pour laisser voir les tubes et l'échelle qui les accompagne. Tout le système est fixé à la partie supérieure par une vis qui permet de le descendre ou de le monter pour affleurer le niveau du mercure dans la cuvette à un point déterminé. Un vernier permet la lecture des fractions de ligne. Le tout est suspendu à la partie supérieure d'un châssis en bois porté sur quatre pieds.

Les règles qui portent les divisions sont graduées en

pouces et lignes depuis le vingt-et-unième pouce jusqu'au vingt-neuvième. La plus grande difficulté de construction consistait à déterminer la distance exacte du zéro de

Fig. 7.



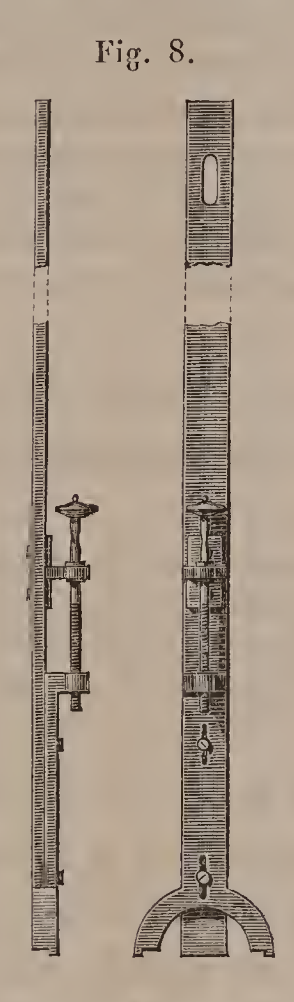
l'échelle au vingt-et-unième pouce; voici comment Mégnié s'exprime à ce sujet :

« Le pied de roi, dont le nom est si universel, n'existe pour ainsi dire que dans la confiance que chacun a voulu mettre dans la mesure qui lui servait de comparaison; mais les inégalités qu'on trouve dans les différents pieds m'ont résolu depuis 1775 à chercher un moyen sûr de me procurer un véritable étalon de pied.

» J'ai décrit mes procédés dans un Mémoire sur le pendule envoyé à M. Turgot en 1776, et ce travail, fait sous les yeux de M. de Lalande, m'a fait voir que les étalons de pied de tous nos artistes se trouvent courts, ainsi que je l'annonçais au n° 105 du *Journal de Paris* (1778). Voilà donc la première difficulté pour les mesures barométriques : c'est d'avoir une mesure constante qui se rapporte exactement sur une mesure autorisée par le Roy et que cette mesure fondamentale soit assez bien conservée pour répondre à la précision qui fait l'objet de nos recherches.

» Nous n'avons rien à désirer à ce dernier égard ; la toise de l'Académie est presque inaltérable ou du moins les moindres erreurs qui pourraient

Fig. 8.



y arriver deviendraient sensibles par l'étalon qui la remplit avec autant de justesse que s'il venait d'être fait. D'ailleurs la sage précaution du gouvernement, qui fit exécuter quatre-vingts toises semblables pour envoyer dans les principales villes du royaume, est suffisante pour perpétuer ce monument de nos comparaisons qui a fait l'objet de tant de cabales et de fausses dissertations. C'est donc le pied de cette toise qui forme à présent mon étalon. J'ai divisé ce pied en douze parties égales pour avoir des pouces. Ce travail doit faire la suite du Mémoire sur ma machine à diviser qui m'a servi à trouver les douzièmes de pouce et les parties au-dessous.

» Il ne s'agit plus que de porter ces mesures trouvées sur le corps du baromètre. Il fallait estimer ou, pour mieux dire, mesurer la convexité du mercure au-dessus des bords de la cuvette. J'ai imaginé un instrument à cet effet (*fig.* 8). Une espèce de fourchette est fixée par deux vis sur une règle,

de sorte que celle-ci puisse monter et descendre au moyen d'une vis de rappel. La règle a 21 pouces de longueur, et son appareil (la fourchette) se place sur le bord de la cuvette. En faisant descendre la règle, dont le bout est arrondi, sur la surface du mercure, il est facile d'observer son contact avec beaucoup de précision, et cette observation, faite et répétée plusieurs fois en plongeant le baromètre, m'a fait voir que la convexité du mercure dans la cuvette était très constante. J'ai donc marqué avec un tracelet extrêmement fin l'endroit où la règle de 21 pouces se rencontre avec la règle qui porte la division du baromètre. De ce point de départ j'ai continué la division en lignes jusqu'à 29 pouces 3 lignes; je sous-divise ces mêmes lignes par un curseur mobile divisé en vingt-cinq parties égales, et chacun de ces espaces de $\frac{1}{25}$ de ligne comprend trois traits de divisions fondamentales, en sorte qu'il est très possible, par cette méthode directe, d'apprécier $\frac{1}{100}$ de ligne. Je crois que les observateurs, une fois accoutumés aux divisions de cet espace, voudront bien me pardonner la réforme de la division de vernier, qui entraîne des difficultés d'exécution et souvent des erreurs de jugement, surtout dans les petits espaces. »

Après avoir indiqué la manière d'observer le baromètre, Mégnié termine ainsi sa description :

« Voilà les vues d'artiste que j'ai cru devoir appliquer au baromètre. Je laisse aux physiciens le soin des corrections relatives à la chaleur; ma tâche est de faire des instruments exacts autant que la finesse des sens peut le permettre; le reste appartient aux savants. »

Le baromètre n° 2 de Mégnié est dans un état parfait de conservation. Non seulement il est précieux parce qu'il a appartenu à Lavoisier, qu'il a été construit avec un soin particulier et d'après un système spécial, mais il offre un intérêt de plus : Lavoisier s'en est servi pour un travail intéressant après avoir transformé l'un de ses deux tubes en baromètre à surface plane [1].

Dom Casbois, bénédictin, principal du Collège de Metz et physicien distingué, avait donné une nouvelle méthode pour remplir les tubes des baromètres. En remplissant un tube très chaud avec du mercure bouillant et faisant en-

---

(1) *Voir* dans les *Œuvres de Lavoisier*, t. III, p. 753, un *Mémoire sur la construction des baromètres à surface plane*.

suite bouillir ce mercure dans toute la longueur du tube, on obtenait un résultat nouveau.

« Les baromètres qui ont été construits par cette méthode, dit Lavoisier, présentent un phénomène bien extraordinaire et bien digne de l'attention des physiciens. L'effet des tubes capillaires qui consiste à soutenir le mercure à plusieurs lignes au-dessous de sa surface s'y trouve en grande partie et peut-être même entièrement détruit; le verre n'exerce plus sur le mercure l'espèce de répulsion que l'on connaît, et la surface du mercure, au lieu d'être convexe et de faire la goutte de suif comme dans les baromètres ordinaires, est parfaitement plane. »

C'est pour étudier ce phénomène et en chercher la cause que Lavoisier transforma un de ses baromètres, et c'est justement celui dont il est ici question.

« Pour déterminer avec exactitude, ajoute-t-il, de combien le mercure se soutenait plus haut dans ces baromètres que dans les autres, nous avons pris un baromètre à deux tubes de la construction de Mégnié; nous avons rempli un des deux tubes en le faisant bien bouillir à la manière ordinaire, nous avons rempli l'autre à la manière de dom Casbois. Comme ces deux tubes étaient plongés dans la même cuvette, qu'ils étaient adaptés à la même planche, accompagnés d'une même division, enfin qu'ils étaient chacun de 2 $\frac{1}{2}$ lignes de diamètre, toutes les circonstances étaient absolument égales.... Nous nous sommes ainsi assuré avec une grande précision de la hauteur du mercure dans l'un et l'autre tube, et nous avons reconnu que la quantité dont il se tenait plus haut dans le tube à surface plane était environ de $\frac{63}{100}$ de ligne, c'est-à-dire assez exactement de $\frac{2}{3}$ de ligne. »

Aujourd'hui encore, le tube barométrique de gauche, dans l'instrument de Lavoisier, présente une surface parfaitement plane, très nette et très mobile, et la différence de $\frac{2}{3}$ de ligne entre les niveaux du mercure dans les deux tubes existe comme il y a cent ans.

Outre ce baromètre de grande précision, on trouve un instrument plus ordinaire : c'est un baromètre à large cuvette, fixé sur une planchette et portant un vernier à la partie supérieure de l'échelle, gravée sur laiton.

Un tube barométrique vide présente une disposition remarquable : la partie inférieure, recourbée en siphon, porte un réservoir supplémentaire communiquant avec le principal par une soudure. Ce réservoir supplémentaire contient une masse de verre pouvant s'y enfoncer plus ou moins, de manière à amener le niveau du mercure à un point déterminé. Il faut sans doute voir dans cette disposition un projet destiné à remédier à la variation du niveau du mercure dans la cuvette du baromètre ordinaire.

Parmi les appareils réunis dans le cabinet, deux petits modèles en fer-blanc méritent de fixer l'attention; ce sont deux variantes d'un appareil imaginé pour la distillation de l'eau de mer, et voici quelles circonstances les rendent plus précieux à conserver.

En 1781 parut un Ouvrage sans nom d'auteur, sans indication de libraire ni d'imprimeur, sans permis d'imprimer ni privilège. Il traitait d'un nouvel appareil pouvant servir à la distillation des eaux-de-vie, et en particulier à la dessalaison des eaux de mer. Des figures en taille-douce accompagnaient le texte. Diverses circonstances pouvaient faire attribuer l'Ouvrage et l'invention qu'il signalait à un savant portugais du nom de Magalheus ou Magellan; mais M. Dumas a démontré [1] que tout l'honneur de l'invention revient à Lavoisier. Il a retrouvé le manuscrit de cet Ouvrage, tout entier de l'écriture de Lavoisier; en marge se lit la mention suivante, tracée de la même main : *Donné une expédition à M. Magalheus le* 17 *mai* 1775. Enfin une série de documents et de correspondances, reproduits

---

[1] *OEuvres de Lavoisier*, t. IV, p. 717, 757 et suiv.

par M. Dumas dans le Tome IV des *Œuvres de Lavoisier*, ne peut laisser de doute à cet égard.

Il n'était pas moins intéressant de retrouver, parmi les instruments de Lavoisier, le petit modèle en fer-blanc de cet appareil à distiller l'eau de mer; il est absolument conforme au dessin reproduit par M. Dumas à la fin du Tome IV des *Œuvres*, d'après le manuscrit de Lavoisier. Bien plus, un autre modèle, un peu différent du premier, indique que l'illustre inventeur avait modifié les détails d'exécution au fur et à mesure que se modifiait, se perfectionnait dans sa pensée la théorie de l'appareil qu'il avait conçu.

Un certain nombre d'appareils destinés à recueillir et à conserver les gaz, à les utiliser pour les diverses réactions auxquelles ils donnent naissance, rappellent que Lavoisier a exécuté de nombreux travaux relatifs à ce qu'on appelait autrefois la *Chimie pneumatique*.

En voici six des plus remarquables :

Un ballon en verre, de 15^{lit} environ de capacité, porte au col une monture métallique et un robinet avec crochet pour suspendre le tout. C'est l'appareil que l'on retrouve encore aujourd'hui dans tous les cabinets de Physique et qui sert, par exemple, à montrer que l'air est pesant.

Un autre ballon en verre, de 7^{lit} environ, présente un col très long, terminé par une monture en laiton avec un tube du même métal, recourbé à angle aigu et portant un robinet. C'est encore un récipient dans lequel on peut faire le vide et introduire un gaz.

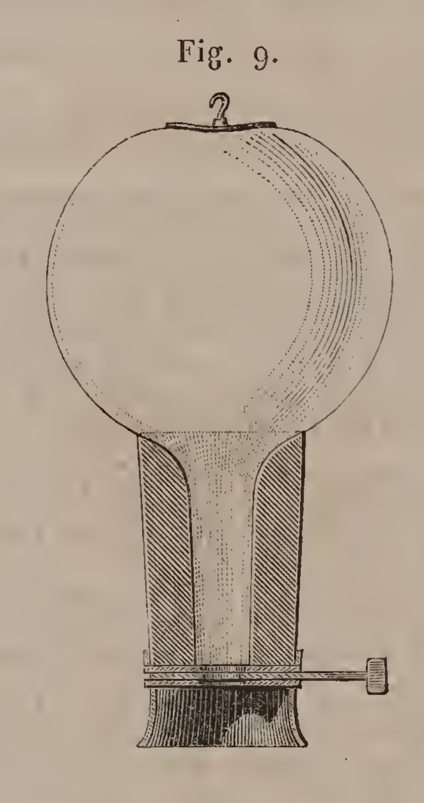
Un ballon d'une dizaine de litres présente une disposition différente. Il repose sur un pied en cuivre qui est creux et sert d'entonnoir pour introduire, sur la cuve à eau, un gaz dans le ballon; un robinet permet d'isoler le gaz introduit. A la partie supérieure, une autre tubulure métallique à robinet peut aussi servir à l'introduction et à

la sortie du gaz. Cette disposition n'a pas été, comme les précédentes, conservée dans les cabinets de Physique.

Un flacon de 4^{lit} à 5^{lit} porte deux tubulures supérieures et une à la partie inférieure. Celle-ci est munie d'un tube métallique à robinet. L'une des tubulures supérieures reçoit également un robinet et l'autre un tube plongeant terminé par un troisième robinet. Cet appareil a dû évidemment être employé par Lavoisier dans quelque expérience sur les gaz.

L'appareil suivant (*fig.* 9), dont il existe trois exemplaires, a dû servir à isoler et à peser des gaz.

Fig. 9.



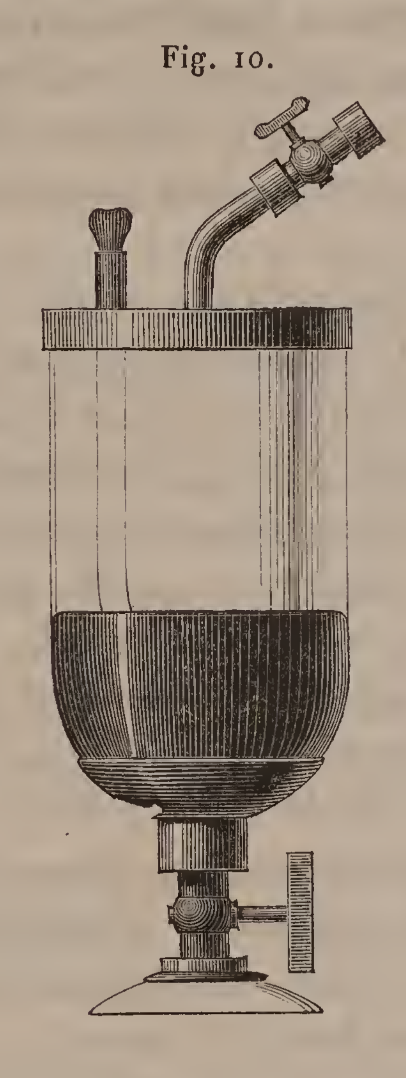
Il est formé d'une fiole de 1^{lit} environ de capacité. Au col s'adapte une monture métallique formant entonnoir et contenant un obturateur. Celui-ci glisse dans une coulisse pour ouvrir et fermer à volonté l'orifice, disposition que l'on a utilisée depuis pour le mesureur de l'eudiomètre à eau de Volta. Le col est entouré d'une épaisse couche d'étain qui lui donne un poids assez grand et qui sert à assujettir la monture en cuivre. Enfin, à la base de la fiole, qui devient la partie supérieure de l'appareil, se trouve fixée une plaque métallique portant un crochet

qui permet de suspendre le tout au plateau d'une balance.

Je n'ai trouvé nulle part, dans ce qui a été publié des *OEuvres de Lavoisier*, l'indication de l'emploi d'un tel instrument.

Il en est de même du suivant (*fig.* 10), qui devait pourtant, dans la pensée de Lavoisier, avoir une certaine importance, car il l'a fait figurer sur sa table de travail dans

Fig. 10.



le portrait de David. C'est encore un gazomètre destiné à recueillir un gaz sec au moyen du mercure.

Un manchon de verre, formant une capacité de 1^{lit} à 2^{lit}, porte à ses deux extrémités des montures métalliques. L'inférieure constitue un entonnoir qui sert à l'introduction du gaz; un robinet en fer permet de l'isoler. La monture supérieure est une espèce de couvercle plat portant deux tubulures. L'une, fermée par un bouchon en fer, se prolonge dans l'intérieur du vase par un tube en verre

qui descend jusqu'à la partie inférieure; l'autre est un tube de sortie muni d'un robinet en cuivre. Du mercure introduit par la première tubulure fait sortir du gaz par la seconde.

Lavoisier a fait de remarquables travaux pour la détermination de la pesanteur spécifique des liquides ([1]), et il s'est servi notamment pour cet objet d'aréomètres de grandes dimensions, qui sont réunis au nombre de six au Conservatoire des Arts et Métiers. Il en existe encore quatre autres, conservés dans le cabinet, et que je dois signaler.

Le premier est un petit aréomètre métallique, à poids constant, et dont la tige est graduée de 0 à 12.

Les trois autres sont à volume constant, avec cuvette pouvant recevoir des poids, à l'extrémité de la tige; ils se rapportent aux descriptions contenues dans le Mémoire de 1768, intitulé *Recherches sur les moyens les plus sûrs, les plus exacts et les plus commodes de déterminer la pesanteur spécifique des fluides, soit pour la Physique, soit pour le commerce*. L'un, de forme conique, est représenté dans la *fig.* 2 de la *Pl. VIII*, t. III; un autre, cylindrique, de $0^{m},18$ de haut, a la forme représentée dans la *fig.* 1. Le dernier, beaucoup plus volumineux, déplace plus de 1^{kg} d'eau; il est accompagné de vases cylindriques s'emboîtant les uns dans les autres.

Tous ces aréomètres sont en argent poli et lestés à la partie inférieure par une masse d'étain.

Une règle en laiton, de 4^{pi} de long, divisée en pieds et pouces, et soigneusement conservée dans un étui en bois, rappelle les travaux de Lavoisier et Laplace sur la dilatation des corps solides. A une extrémité de cette règle une vis

---

([1]) *Œuvres de Lavoisier*, t. III, p. 427.

qui commande une partie mobile servant de vernier permet, à volonté, d'augmenter ou de diminuer la longueur totale; le dernier pouce est divisé en vingt-quatre parties égales, correspondant à vingt-cinq divisions du vernier.

Cette pièce est signée : *Lennel, à Paris.*

Lorsqu'il s'agissait d'instruments de recherche, Lavoisier ne pouvait manquer d'avoir la primeur des applications nouvelles; aussi n'ai-je point été surpris de rencontrer dans son cabinet des vases en platine.

On connaissait ce métal dès 1750, mais son emploi pour la confection des vases de Chimie est d'une date bien postérieure. Plusieurs fois Lavoisier s'occupa de rechercher les propriétés de ce précieux métal, en même temps que Margraff, Macquer et Bergmann; il fit même connaître le premier le procédé qui permet de le fondre en employant le gaz oxygène qu'il venait de découvrir.

Deux capsules de platine, pouvant contenir chacune de 40^{cc} à 50^{cc} et une petite cuiller de même métal, tels sont les vases retrouvés dans le cabinet de Lavoisier. Le fond des capsules est plat et assez épais; le métal a été forgé et limé.

Il faut signaler en outre une certaine quantité de platine brut ou minerai de platine, sur lequel, sans aucun doute, Lavoisier a dû faire les essais de fusion qu'il a décrits ([1]).

A propos de la fusion des substances regardées jusque-là comme réfractaires, il convient de rappeler ici les travaux de Lavoisier sur l'emploi de l'oxygène pour obtenir des températures élevées et de rechercher dans le cabinet les objets qui pourraient s'y rapporter.

Dans la collection publiée par M. Dumas se trouvent trois Mémoires importants ayant pour titres :

([1]) *OEuvres de Lavoisier,* t. II, p. 426.

Moyen d'augmenter considérablement l'action du feu et de la chaleur dans les opérations chimiques (1);

Sur l'effet que produit sur les pierres précieuses un degré de feu très violent (2);

De l'action du feu animé par l'air vital sur les substances minérales les plus réfractaires (3).

Les appareils employés par Lavoisier n'existent plus; mais, en retour, les substances sur lesquelles il opérait ont été retrouvées en grand nombre. Une caisse renferme une cinquantaine de petits paquets contenant des pierres précieuses brutes. Voici les noms des principales :

Saphir blanc.
Saphir bleu.
Rubis saphir et une émeraude.
Rubis spinelle.
Rubis d'Orient.
Rubis balai.
Rubis.
Rubis oriental.
Rubis du Brésil.
Émeraude.
Émeraude orientale.
Topaze de Saxe.
Topaze d'Inde.
Topaze brune de l'Amérique.
Topaze du Brésil.
Grenat brut.
Grenat syrien.
Chrysolithe.
Jacinthe.
Améthyste.

Chaque paquet contient plusieurs échantillons, quel-

---

(1) *OEuvres de Lavoisier,* t. II, p. 423.
(2) *Ibid.,* t. II, p. 441.
(3) *Ibid.,* t. II, p. 451.

quefois une dizaine. D'autre part, des substances, en aussi grand nombre, ont été soumises à l'action du feu; voici les principales :

Rubis.
Rubis d'Orient, fondu.
Topaze d'Inde, fondue.
Topaze de Saxe, fondue.
Émeraude en morceaux, fondue.
Chrysolithe, fondue.
Terre d'alun, fondue.
Colcothar.
Sablon blanc, fondu.
Quartz porphyrisé, fondu.
Argile, fondue.
Schorl noir.
Schorl vert, etc., etc.

A côté de ces pierres se trouvent des échantillons de métaux et de quelques autres substances que Lavoisier avait fait préparer dans un tout autre but. Ce sont des cylindres ayant exactement les mêmes dimensions, ce qui pourrait faire supposer qu'il s'agissait de comparer leurs densités. Ces cylindres sont obtenus avec les corps suivants :

Cuivre.
Fer.
Acier.
Plomb.
Étain.
Cuivre jaune.
Zinc.
Régule.
Marbre noir.
Marbre blanc.
Marbre rouge.
Cristal.
Ivoire.

Les instruments, très nombreux encore, dont il me reste à parler n'offrent plus sans doute le même intérêt que les précédents. S'ils ont servi à Lavoisier pour ses travaux journaliers et si à ce titre ils ont leur place marquée à côté des appareils originaux et spéciaux, ils constituent pour la plupart le fonds obligé d'un cabinet de recherches tel que nous concevons celui du grand chimiste. Je me contenterai, dès lors, d'en établir la nomenclature suivante :

Un hygromètre de Saussure, construit en 1788 par Richer. Cet appareil comprenait plusieurs cheveux agissant sur des leviers convenablement disposés, afin d'augmenter la sensibilité.

Un *nouvel hygromètre comparable, par Goubert, artiste de la Société royale de Médecine.* Cet instrument a la forme d'un thermomètre dont le réservoir est constitué par un tuyau de plume soudé à un tube de verre. Le mercure qui remplit ce réservoir et une partie de la tige se dilatent sans doute par l'action de la chaleur, mais l'humidité augmente notablement la capacité du réservoir et l'instrument peut alors donner des indications hygrométriques. La planchette qui supporte le tube porte les mentions ordinaires, *beau temps, sécheresse, temps moyen, pluie, grande pluie,* en outre d'une graduation thermométrique allant de 0° (glace) à 65°.

Un thermomètre à air, avec règle en cuivre divisée, dans une éprouvette de $0^m,82$ de haut et munie d'un robinet à sa partie inférieure.

Une boussole avec alidade et vernier, dans une cage rectangulaire en cuivre et à panneaux de verre, sur un socle en pierre. On lit sur l'une des extrémités du socle : *Carolus Theodorus, elector palatinus, anno* 1781.

Une autre boussole, dans une cage rectangulaire, avec vernier et lunettes montées sur chariots. Elle est signée : *Fortin, place Sorbonne; Paris,* 1792.

Une machine pneumatique de Fortin, à deux corps de pompe, semblable à celle du Conservatoire des Arts et Métiers.

Un microscope composé, conservé dans une cage vitrée. Autour de l'objectif se trouve un miroir concave en argent poli, destiné à éclairer l'objet par-dessus.

Une chambre claire.

Un astrolabe.

Un miroir concave en verre étamé, de $0^m,60$ de diamètre, monté sur un pied.

Un autre miroir concave de $0^m,30$ de diamètre.

Deux lentilles convergentes de $0^m,38$ de diamètre et montées sur pied.

Un siphon dans le vide.

Divers appareils de Physique se rapportant à l'électricité : machine électrique, bouteille de Leyde, batterie électrique de 64 jarres, grande jarre électrique de 15^{lit}, appareil pour la grêle, etc., etc.

Enfin un grand nombre d'instruments divers, tels que bain-marie, barreaux aimantés, briquet à hydrogène, prismes, chambre noire, masque en fer-blanc, lampes à alcool, modèles de machines, etc., etc.

Je ne décrirai point un certain nombre d'objets ayant un rapport plus ou moins éloigné avec les recherches scientifiques, tels, par exemple, qu'une montre en or avec les divisions décimales du temps, des cadrans solaires, etc., et je terminerai cette longue énumération des appareils composant cette précieuse collection en remerciant M. Étienne de Chazelles d'avoir bien voulu me mettre à même de la faire connaître aux savants.

RECHERCHES SUR L'ACTION EXERCÉE PAR LES AZOTATES MÉTALLIQUES SUR L'ACIDE AZOTIQUE MONOHYDRATÉ;

PAR M. ALFRED DITTE,
Professeur à la Faculté des Sciences de Caen.

On admet en général que l'eau, dans laquelle tous les azotates neutres sont solubles, les dissout en quantité d'autant moindre qu'elle est plus chargée d'acide azotique, et que ces composés sont insolubles dans l'acide monohydraté. La présence de l'acide azotique exerce en effet sur leur solubilité des modifications profondes. J'examinerai dans un second Mémoire les lois suivant lesquelles elles s'effectuent, celui-ci ayant seulement pour objet l'action que les azotates métalliques éprouvent de la part de l'acide azotique monohydraté.

I. *Azotate de plomb* (AzO^5, PbO). — 100 parties d'eau à 11° en dissolvent 49 environ de cet azotate. Si l'on ajoute à la dissolution des quantités croissantes d'acide azotique, on voit peu à peu se former un précipité blanc cristallin, d'azotate de plomb anhydre, tandis que la proportion de sel dissous diminue sans cesse. L'acide concentré n'en retient plus à froid que des traces, et n'en dissout par litre que $0^{gr},700$ à peine à sa température d'ébullition. La manière dont se comporte l'azotate de plomb constitue un premier type très net : solubilité qui va en décroissant à mesure que l'acide se concentre, jusqu'à devenir à peu près nulle dans l'acide azotique fumant.

II. *Azotate de magnésie* ($AzO^5, MgO, 6HO$). — Lorsqu'on veut étudier l'action de l'acide monohydraté sur un azotate dont les cristaux sont hydratés, il est important de se débarrasser d'abord, autant que possible, de l'eau de cristallisation, qui, venant s'ajouter à celle de l'acide, troublerait

les résultats. Or, si l'on chauffe des cristaux d'azotate de magnésie, ils commencent par fondre; il se dégage ensuite un mélange de vapeurs d'eau et d'acide nitrique, et plus tard des vapeurs rutilantes. En chauffant lentement, avec précaution et en présence d'acide azotique toujours en excès, on observe tout d'abord un dégagement d'eau et d'acide, qui bientôt se ralentit jusqu'à ce qu'il ne se produise plus que quelques rares bulles de gaz. Il reste alors un liquide sirupeux, transparent, incolore, qui demeure en surfusion même à la température ordinaire; mais, si l'on agite le vase qui le renferme, quelques cristaux formés le long des parois suffisent pour déterminer la prise en masse de la substance, en même temps qu'il se dégage une quantité considérable de chaleur. La matière refroidie est blanche, dure, compacte, à structure souvent rayonnée; c'est un nouvel hydrate $AzO^5MgO, 3HO$ qui renferme :

AzO^5, MgO	73,87
HO	26,13
	100,00

Cet hydrate, chauffé, fond; puis, si l'on élève la température, il donne des vapeurs très acides, bientôt accompagnées de fumées d'acide hypoazotique. En s'arrêtant quand celles-ci apparaissent, on a une matière qui, sans avoir perdu toute son eau, renferme déjà moins d'acide que l'azotate neutre; traitée par l'eau, elle laisse insolubles des paillettes blanches et nacrées, en proportion d'autant plus forte que le dégagement de vapeurs rouges a été plus longtemps prolongé. Ces paillettes renferment :

AzO^5	59,16
MgO	40,84
	100,00

ce qui correspond à la formule $AzO^5, 4MgO$.

Ce sous-azotate, soumis à l'action de la chaleur, se décompose sans fondre, en dégageant des vapeurs nitreuses et laissant de la magnésie.

La substance blanche qu'on obtient en ne poussant la décomposition du sel que jusqu'à l'apparition des vapeurs rutilantes ne renferme que des traces de sous-azotate; elle est très déliquescente et se dissout assez aisément, et avec une faible élévation de température, dans l'acide azotique monohydraté. Ce liquide, à 2°, en dissout environ cinq centièmes de son poids et onze centièmes à 80°; la dissolution, saturée à chaud, abandonne, par le refroidissement, de beaux cristaux transparents, prismatiques et courts, dont la composition

AzO^5, MgO	80,55
HO	19,45
	100,00

conduit à la formule

$$AzO^5 MgO, 2HO.$$

Ces cristaux sont excessivement avides d'eau, et, comme il en est de même de la liqueur acide qui les baigne, il faut, quand on veut les isoler, les égoutter d'abord sur de la porcelaine dégourdie, bien sèche, et les transporter de là sur une nouvelle plaque sèche et encore chaude que l'on enferme aussitôt sous une cloche, au-dessus d'acide sulfurique concentré. Sans ces précautions, les cristaux attirent de l'eau, et leur composition se trouve modifiée. Par l'action de la chaleur, ils fondent, laissent dégager ensuite un mélange de vapeurs d'eau et d'acide azotique, et enfin des vapeurs rouges, pendant que la magnésie demeure comme résidu.

L'azotate de magnésie représentera pour nous le type d'un second groupe d'azotates, qui, solubles dans l'acide monohydraté, et plus à chaud qu'aux températures ordinaires, donnent naissance à un hydrate renfermant moins

d'eau que les cristaux abandonnés par une dissolution aqueuse. Il résulte de ce fait que, si l'on ajoute peu à peu de l'acide azotique à une dissolution aqueuse d'azotate de magnésie, la solubilité de cet azotate va d'abord en diminuant, suivant une loi déterminée; mais, lorsqu'on arrive à une liqueur acide très concentrée, l'hydrate à $6^{éq}$ d'eau n'existe plus, celui qui n'en renferme que deux prend naissance, et c'est lui qui se dissout dans les liqueurs plus chargées d'acide, suivant la loi qui lui est particulière.

III. *Azotate de potasse* (AzO^5,KO). — L'azotate de potasse fondu et pulvérisé se dissout très facilement dans l'acide azotique monohydraté, et cela avec une notable élévation de température, facile à constater lors même qu'on maintient plongé dans un mélange réfrigérant le vase où la réaction se produit. En employant assez de nitrate alcalin pour qu'il en reste un excès au fond de ce vase, il surnage au-dessus de lui une liqueur limpide, d'aspect très analogue à celui de l'acide fumant, mais qui s'en distingue immédiatement en ce que, au lieu d'émettre comme lui des fumées épaisses à la température de l'atmosphère, elle n'en fournit pas sensiblement. Il en est encore de même à 50°, alors que l'acide azotique dégage des vapeurs abondantes. A froid comme à chaud, l'eau, même saturée de nitrate de potasse, décompose ce liquide; la matière s'échauffe, et, malgré cela, on observe la formation d'un précipité cristallin de nitrate de potasse, soluble dans un excès d'eau. Ce liquide n'est rien autre qu'un nitrate acide de potasse, dont la composition, parfaitement définie, est la suivante :

	I.	II.	III.	IV.	Calculé.
AzO^5,KO.	44,70	44,60	43,83	44,78	44,49
AzO^5,HO.	55,30	55,40	56,17	55,22	55,51
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Elle répond à la formule

$$AzO^5,KO,2(AzO^5,HO).$$

Cet azotate acide, qui se maintient liquide aux températures supérieures à zéro, peut prendre aisément l'état solide. En le refroidissant graduellement, on peut, sans le faire changer d'état, abaisser sa température jusqu'à — 10°; mais alors il se solidifie, et le thermomètre remonte brusquement à — 3°. Si, après avoir ainsi déterminé la solidification d'une partie du sel acide, on introduit dans le liquide surfondu à — 8° une parcelle de sel solide à — 3°, tout se prend en une masse de petits cristaux brillants et lamellaires, pendant que la température remonte à — 3°.

Si l'on place ces cristaux dans un vase entouré d'un mélange dont la température est comprise entre — 3° et zéro, on les voit fondre très lentement, et, pendant tout le temps de cette fusion, le thermomètre plongé au milieu de la masse reste fixe à 3° au-dessous de zéro.

Tandis qu'une dissolution aqueuse d'acide azotique, à un degré quelconque d'ailleurs de concentration, dissout aux différentes températures des quantités très diverses d'azotate de potasse, l'azotate acide de potasse liquide n'en dissout qu'une proportion très faible et qui, lorsque la température s'élève, ne varie que très peu.

Les nombres qui suivent permettent de comparer la solubilité de l'azotate neutre de potasse dans l'azotate acide à celle de ce même azotate dans l'acide quadrihydraté par exemple; 100 parties de liquide en dissolvent :

	$AzO^5,4HO$.	$AzO^5,KO,2(AzO^5,HO)$.
A 12°	18,0	»
17°	19,4	0,21
34°	27,2	1,11
48°	37,5	1,75
51°	»	2,06

L'azotate de potasse nous offre donc un nouveau phénomène. Mis en contact avec des dissolutions aqueuses d'acide azotique, on voit sa solubilité décroître d'abord à mesure que la liqueur acide devient plus concentrée ; puis, quand celle-ci atteint à peu près la composition de l'acide quadrihydraté, la solubilité augmente brusquement et devient en même temps beaucoup moins variable avec la température. L'azotate de potasse s'unit à l'acide monohydraté pour constituer un sel acide, $AzO^5KO, 2(AzO^5HO)$, et celui-ci est décomposé par l'eau pure et par les dissolutions d'acide azotique en acide libre et azotate neutre, suivant les lois ordinaires de la dissociation par l'eau. Il reste donc encore une certaine quantité de ce sel acide dans les liqueurs plus concentrées que $AzO^5, 4HO$, et même dans les liqueurs plus étendues, de sorte que l'on trouve dans ces dissolutions : 1° de l'azotate acide non décomposé, en quantité d'autant plus grande que les liqueurs que l'on considère sont plus concentrées ; 2° de l'azotate neutre, provenant de la dissociation de l'azotate acide par la liqueur que l'on emploie.

IV. L'acide azotique monohydraté, en agissant sur l'un des trois azotates que nous venons de considérer, peut donc donner :

1° Une dissolution avec formation d'un azotate acide bien défini par sa composition et par ses propriétés, décomposable par l'eau et par les dissolutions d'acide nitrique, de sorte que celles-ci peuvent renfermer à la fois en dissolution de l'azotate neutre et de l'azotate acide non décomposé.

2° Une dissolution de laquelle pourra se déposer un azotate neutre hydraté, différent par sa composition de l'hydrate qui prend naissance dans les solutions aqueuses. Les dissolutions nitriques pourront, suivant leur degré de concentration, renfermer l'un ou l'autre des deux hydrates, ou même tous les deux à la fois.

3° Une liqueur renfermant seulement des traces de l'azotate, que l'on peut regarder alors comme presque insoluble dans l'acide monohydraté, tandis qu'il se dissout avec une facilité plus ou moins grande dans les dissolutions d'acide azotique à divers degrés de concentration.

Sans nous préoccuper, pour l'instant, des lois qui régissent ces dissolutions des azotates dans des liqueurs acides plus ou moins concentrées, nous allons examiner les diverses particularités que chacun d'eux présente au contact de l'acide fumant, et constater que tous prennent place dans l'une des trois catégories que nous venons de signaler.

PREMIER GROUPE.

Azotates qui se combinent avec l'acide monohydraté pour former des sels acides (type : azotate de potasse).

V. *Azotate d'ammoniaque* (AzO^5, AzH^4O). — L'azotate d'ammoniaque fondu se dissout à la température ordinaire, en quantité considérable, dans l'acide monohydraté. Si l'on prend, par exemple, 40^{gr} ($0^{éq},5$) d'azotate, avec 63^{gr} ($1^{éq}$) d'acide, la température s'élève de 17° à 35° environ, ce qu'il faut éviter, du reste, en refroidissant le ballon; sans cette précaution, la liqueur devient trouble par l'effet d'une multitude de petites bulles gazeuses qui s'en dégagent et qui indiquent un commencement de décomposition. Leur formation n'est pas à craindre, tant que le liquide reste au-dessous de + 20°. Si l'on abaisse graduellement la température de + 20° à + 8°, rien ne cristallise, même quand on a soin d'ajouter de petits fragments d'azotate anhydre; mais, le refroidissement continuant à s'opérer, la solidification de la masse s'effectue brusquement vers + 5°; la matière qui était en surfusion cristallise, et le thermomètre remonte tout à coup à + 18°. Si l'on chauffe doucement alors, la température reste stationnaire tout le temps que le changement d'état s'accomplit, et, en prenant

la précaution de laisser quelques cristaux non fondus, qui empêchent la surfusion de la substance, la cristallisation s'opère de suite à + 18° si l'on refroidit la liqueur. Les cristaux qui se forment ne sont pas de l'azotate neutre ordinaire, mais bien une combinaison de ce sel avec l'acide nitrique, combinaison analogue à celle que l'azotate de potasse nous a fournie.

Cet azotate acide d'ammoniaque est un composé bien défini; pendant tout le temps de la solidification, qui s'effectue, du reste, avec dégagement de chaleur, le thermomètre reste fixe à + 18°, et cela quoique le ballon dans lequel on opère reste constamment plongé dans un bain à zéro; ce n'est que lorsque le changement d'état est achevé que le thermomètre s'abaisse peu à peu jusqu'à la température du milieu ambiant. Il en est de même pendant tout le temps de la fusion; le ballon étant plongé dans un bain d'eau à 40°, le thermomètre demeure fixe à + 18° tant qu'il reste quelques cristaux non fondus; puis il se met avec le bain en équilibre de température.

Ce composé cristallise en prismes allongés et enchevêtrés l'un dans l'autre. Si l'on maintient le liquide en surfusion vers + 10°, puis qu'on y projette un cristal de sa substance, on voit se former de belles grandes lames radiées qui s'étendent rapidement dans la liqueur; celle-ci se solidifie tout entière, et, à toute température inférieure à + 18°, le sel reste indéfiniment solide. L'azotate d'ammoniaque ordinaire ne détermine pas la cristallisation du liquide surfondu. Le sel acide répond à la formule

$$AzO^5, AzH^4O, 2(AzO^5, HO);$$

il contient :

		Calculé.
AzO^5, AzH^4O	38,82	38,83
AzO^5HO	61,18	61,17
	100,00	100,00

Quand on le chauffe au-dessus de 20°, il se dégage de très nombreuses et très petites bulles de gaz, surtout si l'on agite fortement la liqueur. Ces bulles proviennent de réactions secondaires entre l'azotate d'ammoniaque et les vapeurs nitreuses qui colorent toujours l'acide monohydraté. Elles ne cessent de se produire qu'après que la liqueur est devenue incolore; mais alors les vapeurs nitreuses et le sel ammoniacal ont, par leur décomposition réciproque, donné naissance à un peu d'eau :

$$3\,AzO^4 + 4(AzO^5, AzH^4O) = 4\,AzO^5, HO + 7\,Az + 12\,HO,$$
$$AzO^3 + AzO^5, AzH^4O = AzO^5, HO + 2\,Az + 3\,HO.$$

Celle-ci, vu la très grande solubilité de l'azotate d'ammoniaque, vient troubler le phénomène et la composition de la liqueur; c'est pourquoi il est nécessaire d'éviter tout échauffement, et par suite les réactions qui donnent lieu au dégagement d'azote. Le nitrate acide d'ammoniaque n'émet que très peu de fumée à l'air; il entre en ébullition vers 125°; peu à peu tout son acide se dégage, et il ne reste que de l'azotate ordinaire, qui se décompose à son tour si l'on continue à chauffer davantage.

Le sel acide $AzO^5, AzH^4O, 2(AzO^5, HO)$, abandonné à la température de 18° avec un excès d'azotate d'ammoniaque fondu, en dissout une quantité considérable. Lorsqu'il en est saturé, on obtient un liquide incolore, huileux, ne fumant plus à l'air et dont la densité est bien voisine de celle de l'azotate d'ammoniaque fondu, dont les fragments flottent en équilibre indifférent à son intérieur. Cette matière, dont les nombres qui suivent :

	Trouvé.	Calculé.
AzO^5, AzH^4O	55,47	55,94
AzO^5, HO	44,53	44,06
	100,00	100,00

font connaître la composition, répond à la formule

$$(AzO^5, AzH^4O), (AzO^5HO).$$

C'est un nouvel azotate acide. Si on le refroidit au-dessous de $+18°$, à $12°$ par exemple, en lui ajoutant des cristaux soit d'azotate neutre, soit du premier azotate acide, ceux-ci ne déterminent pas de cristallisation, même quand la température continue à descendre ; mais vers $4°$ la liqueur se prend tout à coup en masse, et en même temps le thermomètre remonte à $+9°$, puis reste stationnaire pendant toute la durée de la solidification. Celle-ci est toujours assez longue, à cause du dégagement de chaleur qui l'accompagne, et cela, même lorsque le ballon est plongé dans un bain à zéro. Il se forme des aiguilles beaucoup plus fines et plus déliées que celles du premier azotate acide ; elles s'entrelacent de manière à former un feutrage qui remplit toute la matière, et ce n'est qu'après complète solidification que le thermomètre prend la température du bain environnant. Inversement, si l'on plonge un ballon rempli de matière solide dans un bain d'eau à $+20°$, les cristaux fondent, et le thermomètre se maintient à $9°$ tout le temps de la fusion ; ce deuxième composé présente donc à $+9°$ un point de fusion bien caractérisé, au-dessous duquel il peut rester quelque temps à l'état de liquide surfondu.

Pour comparer aisément entre eux les points de fusion des deux sels acides, on peut préparer d'abord le composé $AzO^5, AzH^4O, 2(AzO^5, HO)$, puis le diviser en deux parties, dont on sature l'une à $17°$ avec de l'azotate d'ammoniaque fondu. On place les deux ballons qui renferment les sels acides dans un même bain à $15°$ ou $16°$, et l'on introduit dans chacun d'eux quelques cristaux de $AzO^5, AzH^4O, 2(AzO^5, HO)$; ils déterminent la solidification du liquide du premier ballon et rien dans le second. Les choses demeurent indéfiniment en cet état, tant

que la température reste comprise entre $+9^\circ$ et $+17^\circ$; mais au-dessous de $+9^\circ$ le sel $(AzO^5, AzH^4O), (AzO^5HO)$ cristallise à son tour, si l'on prend soin d'éviter la surfusion, tandis qu'au-dessus de 17° on voit passer à l'état liquide le contenu des deux ballons.

Le sel acide $(AzO^5. AzH^4O), (AzO^5, HO)$, au voisinage de $+9^\circ$, ne dissout que très peu d'azotate d'ammoniaque neutre; mais, si l'on élève la température, vers 50° par exemple, il s'en dissout une quantité notable qui se dépose par refroidissement en larges lames formées de prismes longs et fins, accolés de manière à constituer des sortes de cloisons qui s'étendent dans la liqueur. Celle-ci, séparée des cristaux, présente la composition

AzO^5, AzH^4O..	55,59
AzO^5, HO	44,41
	100,00

du second sel acide; cela montre que celui-ci ne dissout pas une quantité sensible d'azotate neutre à la température ordinaire, tandis qu'il en retient de plus en plus à mesure qu'on l'échauffe vers 50° et au delà.

La chaleur détruit le second sel acide comme le premier; l'acide azotique commence à distiller vers 130°, et finalement il ne reste que de l'azotate neutre ordinaire.

Il est intéressant de rapprocher ces deux azotates ammoniacaux acides

$$(AzO^5, AzH^4O), 2(AzO^5, HO),$$
$$(AzO^5, AzH^4O), (AzO^5, HO),$$

des deux chlorures alcalins de composition tout à fait analogue

$$AzH^4Cl, 3AzH^3,$$
$$AzH^4Cl, 2(3AzH^3),$$

que M. Troost a obtenus (*Comptes rendus des séances de*

l'Académie des Sciences, t. LXXXVIII, p. 578) en faisant agir le gaz ammoniac sur le chlorure ammoniacal. Ces quatre composés se forment dans des circonstances analogues : en effet, de même que le chlorhydrate d'ammoniaque absorbe le gaz ammoniac, de même l'azotate absorbe les vapeurs d'acide azotique monohydraté. On s'en assure en plaçant le sel fondu et pulvérisé dans un tube, placé lui-même à l'intérieur d'un ballon fermé, contenant de l'acide fumant; on plonge ce ballon dans un bain d'eau à 70°, par exemple, de telle façon que l'azotate se trouve au sein d'une atmosphère de vapeurs d'acide monohydraté. On voit bientôt la substance contenue dans le tube changer d'aspect; elle absorbe peu à peu les vapeurs acides, ne tarde pas à se liquéfier, et, au bout d'un temps qui nécessairement varie avec la température du bain liquide, le sel acide est formé.

Inversement, de même que les composés ammoniacaux se dissocient sous l'influence de la chaleur en laissant échapper leur gaz ammoniac sous tension fixe à une température donnée, de même les sels acides émettent, eux aussi, une tension de vapeur d'acide azotique. On le constate en opérant comme précédemment, mais en remplaçant l'acide monohydraté du ballon par de la potasse fondue. Celle-ci absorbe les vapeurs d'acide azotique qui se dégagent du tube renfermant le sel acide, de sorte que celui-ci se trouve au milieu d'une atmosphère vide de ces vapeurs. Dans ces conditions, l'azotate acide tendant à établir au-dessus de lui une tension déterminée de vapeurs d'acide azotique, et ces dernières étant absorbées par la matière alcaline à mesure qu'elles se produisent, la décompositon du sel acide s'effectue graduellement jusqu'à ce qu'il ne reste plus dans le tube que du nitrate d'ammoniaque pur. Seulement, cette décomposition est fort lente aux températures peu élevées, à cause de la faible tension de la vapeur acide émise par le sel. Cette tension

n'acquiert, en effet, la valeur d'une atmosphère qu'aux environs de 125°.

VI. *Azotate de thallium* (AzO^5,TlO). — A la température de l'air ambiant, l'azotate de thallium anhydre se dissout en quantité considérable dans l'acide monohydraté et avec un faible dégagement de chaleur. Si l'on chauffe le liquide en présence d'un excès d'azotate fondu, il s'en dissout de plus en plus à mesure que la température s'élève davantage, et par le refroidissement il se dépose de beaux cristaux d'azotate neutre et anhydre.

La liqueur, revenue à la température ordinaire, contient encore une très grande quantité d'azotate de thallium; agitée entre 4° et 18° avec un excès de ce sel, sa composition ne se modifie pas d'une manière sensible; elle renferme alors :

	A 18°.	A 4°.	Calculé.
AzO^5,TlO	58,70	58,50	58,46
AzO^5,HO.......	41,30	41,50	41,54
	100,00	100,00	100,00

Ces nombres conduisent à lui assigner la formule

$$(AzO^5,TlO),3(AzO^5,HO).$$

L'azotate de thallium se comporte donc tout à fait comme celui de potasse et forme un sel acide capable de dissoudre de l'azotate neutre quand on le chauffe avec lui, pour le déposer par refroidissement. Ce sel acide n'émet également à l'air que très peu de fumée; l'eau, saturée ou non d'azotate de thallium, le décompose d'une manière immédiate et donne un abondant précipité blanc d'azotate neutre, soluble dans l'eau en excès.

Toutefois, il faut éviter une trop grande élévation de température; si l'on chauffe en effet l'azotate de thallium avec de l'acide azotique monohydraté, au voisinage de son point d'ébullition, une grande partie du thallium passe à l'état d'azotate de peroxyde, que l'eau décompose en don-

nant un dépôt noir de peroxyde très divisé. Si l'on cherche à évaporer à chaud une dissolution d'azotate de thallium dans l'acide azotique fumant, ce sel se peroxyde en partie, puis la chaleur le décompose, et l'on n'obtient finalement comme résidu qu'une masse fondue et noire d'azotate de protoxyde, mêlée de peroxyde très divisé, auquel elle doit sa coloration.

VII. *Azotate de rubidium* (AzO^5, RbO). — Il se comporte exactement comme ceux qui précèdent. A la température ordinaire, il se dissout avec dégagement de chaleur dans l'acide azotique monohydraté, et la liqueur, saturée d'azotate fondu, présente la composition suivante :

	I.	II.	III.	Calculé.
AzO^5, RbO.....	48,35	48,82	48,76	48,34
AzO^5, HO......	51,65	51,18	51,24	51,66
	100,00	100,00	100,00	100,00

Elle correspond à la formule

$$2(RbO, AzO^5), 5(AzO^5, HO).$$

Cet azotate acide, lentement refroidi, se maintient d'abord quelque temps en surfusion, puis cristallise ; il fume très peu à l'air, et l'eau le décompose comme celui d'ammoniaque, sans donner de précipité d'azotate neutre, à cause de la grande solubilité de ce sel dans le liquide précipitant.

L'azotate de cœsium paraît donner des résultats de même nature, mais la quantité de ce sel dont je disposais était trop faible pour permettre une analyse.

DEUXIÈME GROUPE.

Azotates solubles dans l'acide azotique fumant, et qui s'en déposent sous la forme d'hydrates particuliers (type : azotate de magnésie).

VIII. *Azotate de manganèse* (AzO^5MnO, 6HO). — Cet azotate fond dans son eau de cristallisation ; mais, dès

que l'ébullition de la matière commence, on voit apparaître des fumées acides, en même temps qu'un dépôt noir de peroxyde de manganèse se produit. Si l'on continue l'évaporation en ajoutant peu à peu de l'acide azotique, de manière à en avoir constamment un excès, on empêche la décomposition de la majeure partie du sel, et l'on finit par obtenir une masse sirupeuse, ne renfermant que très peu de peroxyde et qui reste encore liquide après son refroidissement. Cette matière, versée froide dans de l'acide fumant, donne, d'une façon presque immédiate, un abondant précipité de petits cristaux roses et transparents. Séparés de la liqueur mère, puis égouttés sur de la porcelaine bien sèche, ces cristaux ont pour l'eau une avidité excessive et tombent en déliquescence au bout de quelques instants; malgré toutes sortes de précautions, je n'ai pu les obtenir dans un état de pureté suffisant pour décider s'ils renferment 1 seul ou $2^{éq}$ d'eau.

Si, quand on évapore la dissolution d'azotate de manganèse, on ne prend pas la précaution d'ajouter continuellement de l'acide azotique, il se dégage beaucoup de vapeurs rutilantes et il se forme du bioxyde de manganèse en quantité; on obtient alors une masse noire, solide quand elle est refroidie, contenant encore de l'eau en notable proportion, et bien plus soluble à chaud qu'à froid dans l'acide azotique monohydraté. La liqueur chaude laisse déposer le bioxyde de manganèse, qu'elle n'attaque pas, et le liquide, décanté, abandonne par refroidissement des cristaux qui renferment :

AzO^5, MnO	79,94
HO	20,06
	100,00

Ces nombres leur assignent la formule

$$2(MnO, AzO^5), 5HO.$$

L'azotate de manganèse, aussi privé d'eau que possible, offre encore une solubilité notable dans l'acide azotique monohydraté; 100 parties de ce liquide en dissolvent 35 d'azotate, supposé anhydre, à la température de 13°.

IX. *Azotate de zinc* ($AzO^5 ZnO, 6HO$). — Il fond d'abord dans son eau de cristallisation, puis il la perd peu à peu, en même temps que de l'acide azotique. Si l'on cesse de chauffer quand apparaissent les premières vapeurs rutilantes, on obtient un liquide transparent, qui, par refroidissement, se solidifie en une masse vitreuse. Celle-ci, qui reste longtemps molle et susceptible d'être étirée en fils, se dissout en grande quantité dans l'acide monohydraté, avec dégagement de chaleur, et, après quelques heures, la liqueur refroidie dépose de beaux cristaux transparents, volumineux et très brillants. On les obtient en bien plus grande quantité lorsque, au lieu d'opérer à la température ordinaire, on effectue à chaud la dissolution de la substance vitreuse; mais alors les cristaux sont moins nets. Ils fondent sous l'action de la chaleur, laissent dégager de l'eau et de l'acide nitrique, puis enfin des vapeurs rouges; ils renferment :

AzO^5, ZnO	87,58
HO	12,42
	100,00

d'où la formule $2(ZnO, AzO^5), 3HO$.

Cet hydrate est facilement soluble dans l'acide monohydraté, dont 100 parties en dissolvent 28 à 13°, et 55 à 55°.

La matière, vitreuse et incolore, mise au contact de l'eau, devient immédiatement blanche et opaque, et une partie seulement se dissout. Le résidu, séparé par le filtre et lavé jusqu'à ce que l'eau n'enlève plus d'azotate de zinc, est un sous-azotate qui contient :

ZnO	69,19
AzO^5	30,81
	100,00

et dont la formule est, par conséquent, $3ZnO, AzO^5$.

Le précipité, mis en digestion avec une solution concentrée et froide d'azotate de zinc, puis filtré et séché par expression sans lavage, possède la même composition. Il ne se produit donc, dans ces circonstances, aucune combinaison entre l'azotate neutre et le sous-sel. Le sous-azotate de zinc se décompose, sans fondre, en vapeurs rouges, oxygène et oxyde de zinc; l'acide azotique le dissout en régénérant l'azotate neutre.

X. *Azotate d'alumine* ($Al^2O^3, 3AzO^5, 15HO$). — Une dissolution acide et sirupeuse de cet azotate se transforme par l'évaporation en une masse blanche qui, chauffée avec précaution, se décompose en partie. Elle perd de l'eau, de l'acide nitrique, et laisse un résidu à peine soluble à froid dans l'acide monohydraté. A chaud, il s'en dissout davantage, $\frac{2}{100}$ environ du poids de l'acide à 50°, et une liqueur saturée à chaud dépose, quand elle se refroidit, de petites aiguilles blanches qui, après dessiccation sur de la porcelaine dégourdie, renferment :

$3AzO^5, Al^2O^3$	85,36
HO	14,64
	100,00

et présentent, par suite, l'hydrate $Al^2O^3 3AzO^5, 4HO$. Cet hydrate se boursoufle beaucoup quand on le chauffe; il dégage presque immédiatement des vapeurs rutilantes et laisse de l'alumine comme résidu.

La masse blanche que l'on obtient en chauffant modérément l'hydrate à 15éq d'eau n'est plus entièrement soluble dans l'eau. Elle laisse une poudre blanche cristalline, exempte d'acide azotique, renfermant 40,89 centièmes d'eau et constituant un hydrate $Al^2O^3, 4HO$.

XI. *Azotate de fer* ($Fe^2O^3, 3AzO^5, 18HO$). — Une dissolution très acide de ce composé, évaporée avec précaution en présence d'un excès d'acide azotique, laisse, en définitive, une liqueur sirupeuse, presque noire, qui

renferme encore de l'eau et qui se solidifie par le refroidissement; cette matière se dissout dans l'eau en laissant seulement un faible résidu de sesquioxyde de fer.

L'acide monohydraté en dissout, même à froid, une très grande quantité. 100 parties d'acide à 13° en dissolvent 110 d'azotate de fer, supposé anhydre, et cette solubilité devient de plus en plus grande à mesure que la température s'élève davantage. Une liqueur saturée à 60° laisse déposer, quand on la refroidit, une quantité de petites et très fines aiguilles qui la remplissent entièrement, et que baigne une eau mère colorée en rouge brun foncé. Celle-ci, absorbée par une plaque de porcelaine, laisse une masse presque blanche, excessivement avide d'eau et formée par un amas de petites aiguilles blanc jaunâtre, très solubles dans ce liquide. Ces cristaux sont constitués par l'hydrate $Fe^2O^3\,3\,AzO^5, 6\,HO$, comme l'indiquent les nombres qui suivent :

$Fe^2O^3, 3\,AzO^5$	81,44
HO	18,56
	100,00

XII. *Azotate d'urane* ($AzO^5\,U^2O^3, 6\,HO$). — Soumis à l'action de la chaleur, il se comporte comme ceux qui précèdent, fond, puis perd de l'eau et de l'acide nitrique. Au moment où apparaissent les fumées rouges, on a un liquide jaune orangé qui, par le refroidissement, se solidifie en une masse vitreuse transparente. Elle est aisément soluble, surtout à chaud, dans l'acide monohydraté, et la liqueur dépose, en se refroidissant, de beaux cristaux jaunes qui ne contiennent plus que 3^{éq} d'eau, car ils renferment :

AzO^5, U^2O^3	87,95
HO	12,05
	100,00

Si l'on continue à chauffer le liquide jaune orangé, il

abandonne de l'acide hypoazotique, en même temps qu'il se produit un sous-azotate. Ce dernier, séparé à l'aide de l'eau, dans laquelle il ne se dissout pas, est une poudre jaune, chatoyante et cristalline, dont la composition correspond à la formule $3U^2O^3, AzO^3$. 100 parties d'acide monohydraté dissolvent, à 14°, 39 parties d'azotate d'urane trihydraté.

XIII. *Azotate de cuivre* ($AzO^5, CuO, 6HO$). — Cet azotate fond dans son eau de cristallisation, qu'il perd ensuite avec de l'acide azotique, et finalement il laisse une masse sèche bleu clair. Celle-ci ne se dissout que très peu dans l'acide monohydraté, à la température ordinaire; mais, quand on chauffe vers 50°, la dissolution s'effectue avec dégagement de vapeurs nitreuses, le liquide se colore en bleu verdâtre, très foncé, et la liqueur décantée dépose, par refroidissement, de beaux cristaux bleus qui contiennent :

AzO^5, CuO	77,22
HO	22,78
	100,00

résultats qui sont d'accord avec la formule $CuO\,AzO^5, 3HO$.

Ces cristaux fondent en un liquide vert, très foncé, puis ils donnent lieu à un dégagement de vapeurs rutilantes; leur solubilité dans l'acide monohydraté augmente notablement quand on élève la température, mais, à 13°, 100 parties de cet acide n'en dissolvent plus que 2 du sel.

La matière bleu clair primitive, épuisée à chaud par l'acide monohydraté, laisse comme résidu une poudre cristalline à peu près insoluble dans cet acide. Celle-ci, après dessiccation sur de la porcelaine dégourdie, est blanche, à peine teintée d'une légère nuance verdâtre : c'est de l'azotate de cuivre anhydre, $CuO\,AzO^5$; elle contient en effet :

CuO	42,55
AzO^5	57,45
	100,00

L'azotate anhydre, insoluble dans l'acide azotique fumant, se dissout instantanément dans l'eau, qu'il colore en bleu. Chauffé avec précaution au rouge sombre, il perd de l'acide azotique et se transforme en une poudre jaune verdâtre, inaltérable à cette température : c'est un sous-azotate dont la formule est $2CuO, AzO^5$, comme l'indiquent les nombres qui suivent :

AzO^5	40,33
CuO	59,67
	100,00

Cet azotate basique ne se décompose qu'au rouge vif, et avec lenteur, en oxyde noir de cuivre, vapeurs rutilantes et oxygène.

XIV. Il est à noter ici que tous les azotates qui appartiennent au deuxième groupe se comportent de la même manière sous l'action de la chaleur. Ils commencent par fondre, puis perdent de l'eau et de l'acide azotique, en laissant une matière qui contient encore de l'eau, de l'azotate neutre et un sous-sel. Au contact de l'acide monohydraté, les sous-azotates se transforment en azotates neutres, et cela en mettant en liberté une certaine quantité d'eau qui s'ajoute à celle que la matière renfermait encore, et qu'il est impossible de lui enlever par l'action de la chaleur sans décomposer l'azotate. On n'est donc plus, en réalité, en présence d'acide monohydraté, et c'est à cette eau de diverses provenances qu'il convient d'attribuer la formation des hydrates que nous avons obtenus. Il résulte de quelques expériences que l'on pourrait empêcher cette production de sels hydratés et obtenir cristallisés des azotates anhydres en opérant de la même manière, mais en faisant arriver ensuite des vapeurs d'acide azotique anhydre dans la liqueur; celles-ci absorberaient toute l'eau, et l'on dissoudrait alors réellement des azotates anhydres dans de l'acide monohydraté qui les déposerait en se refroidis-

sant. Déjà instruit, à mes dépens, des inconvénients que présente un séjour longtemps prolongé au milieu d'une atmosphère chargée de vapeurs d'acide monohydraté, j'ai dû reculer presque immédiatement devant l'action que produisent sur les poumons les fumées d'acide anhydre et abandonner ces expériences. Je les reprendrai un jour si je me trouve dans des conditions moins défavorables de travail.

TROISIÈME GROUPE.

Azotates insolubles dans l'acide monohydraté; (type : azotate de plomb).

XV. *Azotate de cobalt* ($AzO^5, CoO, 6HO$). — Les cristaux d'azotate de cobalt fondent quand on les chauffe et donnent un liquide qui devient successivement rouge, bleu, puis vert. Il s'en échappe d'abord de l'eau et des vapeurs acides, puis l'on voit apparaître bientôt de l'acide hypoazotique. A cet instant, la masse est encore tout entière soluble dans l'eau; mais, si l'on continue à la chauffer, elle se décompose en donnant un dépôt noir de sesquioxyde de cobalt.

La matière, soluble dans l'eau, ne l'est pas dans l'acide monohydraté, qui n'en dissout que des traces en se colorant faiblement en rose; mais la présence d'une très faible quantité d'eau suffit pour augmenter cette solubilité dans de notables proportions; on obtient alors une liqueur colorée en rouge groseille, et peu à peu la masse se transforme en cristaux rouges, qui sont de l'hydrate ordinaire à 6^{eq} d'eau. J'ai également obtenu un hydrate dont la composition répond à la formule $AzO^5, CoO, 5HO$.

On peut donc envisager l'azotate de cobalt, faiblement soluble dans l'acide azotique concentré, comme établissant une sorte de transition entre les azotates de la deuxième, et ceux de la troisième catégorie; nous trouverons parmi ces derniers des azotates très peu solubles, comme ceux de co-

balt et de nickel, et d'autres, comme celui de plomb, dont la solubilité est presque rigoureusement nulle.

XVI. *Azotate de nickel* ($AzO^5, NiO, 6HO$). — Les cristaux, fondant quand on les chauffe, perdent de l'eau et de l'acide nitrique, et en même temps un sous-azotate prend naissance. Au moment où se dégagent les premières bulles de vapeurs nitreuses, le sel offre l'apparence d'un sirop épais, vert foncé, qui, par le refroidissement, se solidifie. Cette matière est insoluble à froid dans l'acide monohydraté, qui, à chaud, n'en retient qu'une proportion extrêmement faible. Elle se dissout au contraire avec facilité dans l'acide quadrihydraté, et la liqueur refroidie dépose de beaux cristaux verts, transparents, qui renferment 6HO comme les cristaux formés dans l'eau pure.

La substance, insoluble dans l'acide monohydraté, n'est que partiellement soluble dans l'eau. Elle laisse comme résidu une poudre cristalline, brillante, vert très clair, qui renferme :

NiO	51,15
AzO^5	48,85
	100,00

Cette matière constitue un sous-azotate de nickel, dont la formule est

$$3NiO, AzO^5.$$

XVII. *Azotate de cadmium* ($AzO^5, CdO, 4HO$). — Soumis à l'action de la chaleur, ce sel fond dans son eau de cristallisation, qu'il laisse échapper ensuite avec une faible quantité d'acide nitrique. Il reste une masse blanche sèche, insoluble à froid comme à chaud dans l'acide azotique monohydraté.

Cette matière, traitée par l'eau, ne s'y dissout pas totalement, et la liqueur bouillante laisse déposer par refroidissement une petite quantité de paillettes blanches nacrées de

sous-azotate de cadmium. Elles fondent et se décomposent presque à la même température, en laissant de l'oxyde de cadmium comme résidu.

XVIII. *Azotate de bismuth* ($BiO^3, 3AzO^5, 3HO$). — Il fond dans son eau de cristallisation, puis donne lieu, dès que la température s'élève, à un dégagement d'eau et de vapeurs acides, en même temps que du sous-azotate BiO^3AzO^5HO se dépose. Quand la matière est arrivée à sec, elle est constituée en majeure partie par ce sous-nitrate; elle se dissout à peine à froid dans l'acide fumant, qui n'en retient, à la température ordinaire, que $\frac{1}{100}$ de son poids environ, et un peu plus quand on élève sa température.

XIX. *Azotate de mercure* ($HgO, AzO^5, 8HO$). — Il fond, puis abandonne de l'eau et de l'acide nitrique, et laisse finalement une poudre blanche que l'eau décompose en acide libre et précipité jaune de sous-azotate. L'acide monohydraté ne la dissout pas à froid, et à chaud il n'en retient que des traces.

XX. *Azotate de lithine* ($AzO^5, LiO, 5HO$). — Il perd son eau au-dessus de 10° et devient anhydre. L'acide monohydraté n'en dissout à la température ordinaire qu'une proportion insensible; la solubilité est un peu plus grande à chaud; ainsi, à 76°, 100gr d'acide dissolvent environ 0gr,8 d'azotate, qu'ils déposent du reste, en se refroidissant, sous la forme de petits cristaux transparents et brillants d'azotate anhydre.

XXI. *Azotate de soude* (AzO^5, NaO). — Faiblement soluble dans l'acide monohydraté, et plus à chaud qu'à froid. 100 parties d'acide en dissolvent environ 4 de sel à 3°, et 6 à 70°. La liqueur saturée à chaud dépose, quand elle se refroidit, de petits cristaux d'azotate anhydre.

XXII. Les azotates anhydres de *baryte*, de *chaux*, de *strontiane*, d'*argent*, peuvent être regardés comme insolubles dans l'acide monohydraté; à chaud, tout aussi bien

qu'aux températures ordinaires, il n'en retient que des quantités insensibles.

Conclusions.

XXIII. Ces recherches établissent, en dernière analyse, que, au point de vue de la manière dont ils se comportent au contact de l'acide azotique fumant, les azotates métalliques se partagent en trois catégories bien nettes :

1° Les uns se dissolvent en très grande quantité dans cet acide et se combinent avec lui pour donner naissance à des sels acides parfaitement définis. J'ai obtenu les suivants :

$$AzO^5KO, 2(AzO^5, HO),$$
$$AzO^5AzH^4O, 2(AzO^5, HO),$$
$$AzO^5AzH^4O, (AzO^5, HO),$$
$$AzO^5, TlO\ 3(AzO^5, HO),$$
$$2(AzO^5RbO), 5(AzO^5, HO).$$

2° Les autres, après avoir été privés autant que possible de leur eau de cristallisation, se dissolvent avec facilité dans l'acide fumant ; la solubilité augmente avec la température, et par le refroidissement il se dépose des azotates, hydratés, mais contenant moins d'eau que les cristaux qui se déposent de ce liquide. J'ai obtenu de cette façon quelques nouveaux hydrates :

$$AzO^5MgO, 2HO,$$
$$AzO^5MgO, 3HO,$$
$$AzO^5MnO, HO \text{ ou } 2HO,$$
$$2(AzO^5MnO), 5HO,$$
$$2(AzO^5ZnO), 3HO,$$
$$Al^2O^3, 3AzO^5, 4HO,$$
$$AzO^5U^2O^3, 3HO,$$
$$AzO^5CuO, 3HO,$$

et l'azotate anhydre et cristallisé AzO^5CuO ; en même temps, la décomposition partielle des azotates hydratés sous

l'influence de la chaleur a permis d'obtenir quelques sous-azotates, savoir :

$$AzO^5, 4MgO,$$
$$AzO^5, 3ZnO,$$
$$AzO^5, 3U^2O^3,$$
$$2AzO^5, 2NiO,$$

ainsi que ceux de bismuth, de mercure, etc., que l'on peut aussi obtenir autrement.

3° Enfin une troisième catégorie d'azotates, la plus nombreuse du reste, contient des sels qui, à toutes les températures, sont insolubles ou à peine solubles dans l'acide monohydraté.

XXIV. Nous remarquerons, en terminant, que la potasse et la soude ne se placent pas dans le même groupe. Elles forment deux têtes de colonne derrière lesquelles se rangent tous les autres métaux alcalins, la lithine avec la soude, et le rubidium, le cœsium, le thallium, l'ammonium du côté de la potasse. J'ai déjà eu l'occasion de signaler un groupement analogue des métaux alcalins à propos de la combinaison de leurs sulfates avec le sulfate de chaux (*Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 86); ceux de lithine et de soude ne forment pas de sels doubles, les autres en produisent. De même, les sulfates de lithine et de soude ne forment pas avec le sulfate de plomb de composés analogues à ceux que donnent, par exemple, ceux de potasse et d'ammoniaque (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIV, p. 190). Enfin, rappelons encore que tous les azotates alcalins sont anhydres, sauf celui de lithine, qui au-dessous de 10° cristallise avec 5éq d'eau, et celui de soude, qui au-dessous de zéro forme, comme je l'ai fait voir (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXX, p. 1164), un hydrate renfermant 14éq d'eau.

L'azotate de cadmium se sépare aussi très nettement de l'azotate de zinc, à côté duquel on pouvait s'attendre à le

rencontrer; au point de vue de la classification des métaux, ces remarques me semblent présenter quelque intérêt.

SUR LA CHALEUR DE FORMATION DU CYANOGÈNE;

Par M. BERTHELOT.

1. La série du cyanogène est l'une des plus intéressantes de la Chimie, ce corps étant le seul radical organique composé d'un caractère électro-négatif qui ait été isolé jusqu'à présent.

En 1871 et 1875, j'ai consacré à l'étude thermique de cette série une longue suite d'expériences, publiées dans les *Annales de Chimie et de Physique* (5e série, t. V, p. 433). Cette étude repose principalement sur les mesures que j'ai faites de la chaleur de formation de l'acide cyanhydrique et des acide et chlorure cyaniques, depuis leurs éléments. Pour le cyanogène lui-même, je m'en étais rapporté à la chaleur de combustion de ce gaz, déterminée par Dulong en 1843, et d'après laquelle 1^{gr} de cyanogène, en brûlant, dégagerait 5195^{Cal}; ce qui donne, pour l'équivalent $C^2Az = 26^{gr}$: $+135^{Cal}$.

2. Ayant eu occasion de revenir récemment sur cette étude, il m'est venu des doutes relativement à la chaleur de combustion du cyanogène. En effet, les nombres de Dulong, généralement exacts pour l'hydrogène et les corps hydrocarbonés brûlés dans l'oxygène, donnent un résultat tout à fait erroné pour la chaleur dégagée par la combustion de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone au moyen du protoxyde d'azote [1], corps formé précisément avec absorption de chaleur comme le cyanogène : l'écart s'élève

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VIII, p. 187.

à près du triple de la chaleur absorbée réellement dans la formation du protoxyde d'azote [1]. C'est pourquoi il m'a paru nécessaire de refaire les expériences relatives à la combustion du cyanogène, à l'aide des méthodes plus exactes que nous possédons aujourd'hui. Voici les résultats obtenus.

3. La combustion du cyanogène par l'oxygène pur s'effectue aisément dans la petite chambre à combustion de verre que j'ai coutume d'employer [2]. En présence d'un excès convenable d'oxygène, il n'y a pas formation d'oxyde de carbone : ce qui permet de déduire immédiatement le poids du cyanogène brûlé du poids de l'acide carbonique formé et recueilli dans un tube à boules (suivi d'un tube à potasse solide).

Cette combustion offre cependant une complication, en raison de la formation d'un peu d'acide hypoazotique, remarquée d'ailleurs par Dulong, mais dont il n'a pas tenu compte. Ce corps est absorbé par la potasse en même temps que l'acide carbonique, et son poids doit en être retranché. A cet effet, on le dose par un essai consécutif : par exemple en titrant par le permanganate de potasse l'acide azoteux condensé dans la potasse, et en admettant que l'acide hypoazotique s'est changé au contact de celle-ci en acides azoteux et azotique. La correction résultante est peu considérable; elle est demeurée comprise entre 1 et 3 centièmes du poids total de l'acide carbonique dans mes essais. Cette correction en entraîne une autre, plus faible encore, la formation de l'acide hypoazotique par les éléments absorbant de la chaleur, qu'il convient d'ajouter à celle que l'on a recueillie dans le calorimètre; cette addition n'a jamais surpassé un demi-centième.

---

(1) Cet écart est dû probablement à la décomposition en ses éléments, par la chaleur même de la combustion, d'une partie du protoxyde d'azote employé en excès.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIII, p. 13.

J'ai obtenu ainsi, tout compte fait, les nombres suivants, rapportés à 26^{gr} de cyanogène :

		Poids du cyanogène brûlé.
	Cal	gr
	133,9	0,419
	130,7	0,630
	132,0	0,574
	130,3	0,732
Moyenne..	132,3	

Les écarts extrêmes de mes expériences ne surpassent guère 1 centième par rapport à la moyenne; celles de Dulong avaient varié davantage, de 120 à 126 (pour une unité différente). Cependant le nouveau nombre ne s'éloigne pas beaucoup, en somme, de celui de Dulong. Je le crois plus exact, parce que j'ai tenu compte de la formation de l'acide hypoazotique, et aussi parce que mes appareils sont plus simples et que la correction du refroidissement était évaluée par Dulong à l'aide du procédé de compensation de Rumford, lequel manque de rigueur pour les expériences un peu longues, faites dans des calorimètres ouverts et sujets à l'évaporation.

4. Le nombre 132,3 l'emporte de $+38^{Cal},3$ sur la chaleur de combustion du carbone ($+94$, en partant de l'état de diamant) contenu dans le cyanogène. C'est précisément la chaleur absorbée par la formation de ce composé au moyen de ses éléments :

$$C^2 \text{ (diamant)} + Az = C^2Az \text{ gaz, absorbe : } -38,3.$$

J'avais signalé en 1864 cette circonstance, ignorée jusque-là, que le cyanogène est formé avec absorption de chaleur depuis ses éléments ; mon nouveau nombre la confirme. Il assigne seulement des valeurs inférieures de 2,7 à celles que j'avais cru pouvoir calculer pour la

chaleur de formation des cyanures [1] au moyen du cyanogène. Les chaleurs de formation des cyanures par les éléments mêmes demeurent d'ailleurs sans aucun changement.

Ainsi le cyanogène, C^2Az, comme l'acétylène, C^2H [2], comme le bioxyde d'azote, AzO^2, substances qui jouent aussi le rôle de véritables radicaux composés, est un corps formé avec absorption de chaleur : circonstance sur laquelle j'ai déjà appelé plus d'une fois l'attention, parce qu'elle paraît de nature à rendre compte de ce caractère même de radical composé, manifestant dans ses combinaisons une énergie plus grande que celle de ses éléments libres, dont l'énergie se trouve exaltée au lieu d'être affaiblie; ce qui rend le système comparable aux éléments les plus actifs.

On trouvera de plus amples développements sur cette question, ainsi que sur celles qui se rattachent à la Thermochimie, dans un Ouvrage fort étendu, que je viens de publier; Ouvrage qui en comprend toutes les données expérimentales ainsi que la plupart des problèmes théoriques, sous le titre suivant : *Essai de Mécanique chimique fondée sur la Thermochimie* [3].

---

[1] *Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1879, p. 547.

[2] Je prends ici l'acétylène et le cyanogène sous le même volume gazeux que les radicaux simples H et Cl.

[3] Deux forts volumes in-8° de 1360-XLIV pages, avec 51 figures, 89 tableaux. Chez Dunod, éditeur.

LE CUIVRE,

SON EXISTENCE A L'ÉTAT DE DIFFUSION COMPLÈTE DANS TOUTES LES ROCHES DE LA FORMATION PRIMORDIALE ET DANS TOUS LES DÉPÔTS SÉDIMENTAIRES QUI EN DÉRIVENT DIRECTEMENT. — CONSÉQUENCES PRINCIPALES DE CE FAIT : 1° EXISTENCE CONSTANTE DU CUIVRE DANS LES EAUX DES MERS MODERNES ET DES MERS ANCIENNES ; 2° ORIGINE ET MODE DE FORMATION DES MINERAIS DE CUIVRE ; 3° PRÉSENCE NÉCESSAIRE DU CUIVRE DANS TOUTES LES EAUX MINÉRALES DE LA FORMATION PRIMORDIALE ;

Par M. L. DIEULAFAIT,
Professeur à la Faculté des Sciences de Marseille.

INTRODUCTION.

Poursuivant l'ordre de recherches dont j'ai commencé à exposer les résultats (¹), je viens aujourd'hui examiner le cuivre (²).

Au-dessous des terrains les plus anciens renfermant des restes d'êtres organisés, existe une immense série de roches dont la réunion constitue la *formation primordiale ;* prise dans son ensemble, cette formation a été divisée en quatre grands groupes :

Talcschistes phylladifères ;
Talcschistes cristallifères ;
Micaschistes ;
Gneiss.

Au-dessous des gneiss viennent les granits.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XV et XVII.

(²) Si de la baryte, de la strontiane et de la lithine, étudiées dans mes précédents Mémoires, je passe, sans transition, au cuivre, j'ai pour cela des raisons tout à fait déterminantes, raisons, du reste, qui apparaîtront d'elles-mêmes à mesure que j'avancerai dans la réalisation du plan de recherches que je me suis tracé.

Sans parler des nombreuses hypothèses faites pour expliquer le mode de formation de ce grand ensemble, je dirai que les géologues admettent généralement aujourd'hui que les trois divisions supérieures ont été formées avec l'intervention de l'eau; il ne reste de doute que pour les gneiss.

Dans les recherches sur le cuivre qui font l'objet du Mémoire actuel, j'ai suivi, et pour les mêmes raisons, la marche déjà adoptée dans mes Mémoires sur la baryte, la strontiane et la lithine.

PREMIÈRE PARTIE.

RECHERCHE DU CUIVRE DANS LA FORMATION PRIMORDIALE.

CHAPITRE PREMIER.

MÉTHODE DE RECHERCHE.

1° *Poids de roche employés.* — J'ai fait sur chaque roche une première détermination en employant un poids de 100^{gr}. J'ai ensuite refait sur les mêmes roches une deuxième série de déterminations dans lesquelles, guidé par les premiers résultats, j'ai opéré sur des poids variant de 1^{gr} à 25^{gr}.

2° *Pulvérisation.* — Elle a été faite dans un mortier en fonte ([1]) pour les roches très dures, et pour les autres dans un grand mortier en agate.

3° *Attaque de la roche.* — La roche pulvérisée était mélangée avec son poids d'acide chlorhydrique, contenant

---

([1]) Je me suis assuré à diverses reprises que du quartz ne renfermant pas de cuivre (au moins dans la limite de sensibilité des méthodes que j'employais), pulvérisé dans le mortier en fonte, ne lui empruntait pas la moindre trace de cuivre.

un dixième d'acide azotique; le tout était porté à l'ébullition pendant quelques minutes, puis additionné de 200^{cc} d'eau et porté de nouveau à l'ébullition. La capsule, enlevée du fourneau, était déposée dans une petite caisse en verre ne servant qu'à cet usage et abandonnée à elle-même jusqu'à ce que la partie liquide fût bien séparée; cette portion liquide décantée dans une autre capsule était évaporée jusqu'à ce que la plus grande partie de l'acide libre eût disparu. Ce résidu était alors additionné d'ammoniaque en excès et d'une quantité d'eau un peu variable suivant la proportion du résidu. Enfin le tout était versé dans un tube à essai de dimensions convenables placé verticalement. Au bout de peu de temps, la partie insoluble gagnait le fond et se trouvait recouverte par un liquide, en général très limpide. Si la roche avait cédé au liquide acide des traces sensibles de cuivre, la présence de ce corps était déjà accusée par la coloration plus ou moins bleue du liquide surnageant le précipité. Quel que fût, du reste, l'état du liquide, il était enlevé à l'aide d'un petit siphon en verre, transvasé dans une petite capsule en porcelaine, soumis à l'ébullition pour chasser la plus grande partie de l'ammoniaque libre, versé dans un petit tube à essai, saturé d'acide sulfhydrique et abandonné à lui-même, le tube dans une position bien verticale. Le précipité (qui pouvait ne pas contenir la moindre trace de cuivre) se rassemblait, et au bout de vingt-quatre heures il était tombé complètement au fond du tube. Il n'y avait plus alors qu'à enlever le liquide surnageant à l'aide d'un siphon pour avoir le précipité très suffisamment isolé et en état d'être soumis aux réactions propres à déceler la présence du cuivre.

4° *Vases employés.* — Ces vases ont été exclusivement des capsules en porcelaine de Bayeux et des tubes en verre vert et en verre ordinaire.

5° *Appareils et agents de chauffage.* — Comme agent

de chauffage j'ai employé le gaz d'éclairage, mais depuis longtemps j'ai supprimé dans mon laboratoire tous les appareils de chauffage en cuivre; mes fourneaux sont en fonte et mes brûleurs en verre. Toutefois, pour les besoins du travail actuel, j'ai fait installer sur une fenêtre *extérieure* de mon laboratoire un petit appareil construit exclusivement en brique et en fonte, avec brûleur en verre vert; en outre, une petite ouverture spéciale permettait de déposer, de surveiller et d'enlever les capsules, sans qu'il fût nécessaire d'ouvrir la fenêtre. C'est cet appareil qui m'a exclusivement servi dans tout le cours du travail actuel.

6° *Moyens de reconnaître le cuivre.* — Les moyens que j'ai employés dans tout le cours de mes recherches sont au nombre de trois : la réaction de l'ammoniaque, celle du ferrocyanure de potassium et l'analyse spectrale.

Je ne dirai rien de l'ammoniaque, ni du ferrocyanure de potassium; dans leur emploi, je me suis conformé aux indications classiques et bien connues de tous ceux qui s'occupent d'analyse; mais je dois présenter quelques observations au sujet de l'analyse spectrale appliquée au cuivre.

M. Grandeau, si particulièrement autorisé dans ces délicates questions, a examiné la limite de sensibilité de la méthode spectrale appliquée au cuivre, et il est arrivé aux conclusions suivantes : « .... J'ai reconnu que des quantités de ce métal (cuivre) dont on pouvait encore, d'une manière certaine, constater l'existence par le cyanure jaune de potassium ne sont pas appréciables dans le spectroscope; l'ammoniaque elle-même me paraît un réactif plus sensible que l'observation du spectre. » (*Ann. de Ch. et de Phys.*, 3e série, t. LXVII, p. 221.)

Les recherches de Géologie chimique que je poursuis m'ont démontré depuis longtemps que, quand il s'agit de minimes quantités de cuivre, l'analyse spectrale est plus

sensible et surtout plus utile que ne le dit le savant professeur de Nancy. En effet, de très nombreux essais, variés de toutes les façons, il résulte pour moi : 1° que l'analyse spectrale est plus sensible que l'ammoniaque; 2° qu'elle est au moins aussi sensible que le ferrocyanure de potassium; 3° que *d'une manière absolue* elle décèle *nettement* la présence d'*un millionième de gramme* de cuivre. Mais la méthode spectrale a, en outre, des avantages tellement spéciaux, qu'elle devra, à l'avenir, être exclusivement employée toutes les fois qu'il s'agira de rechercher de faibles quantités de cuivre. Je reviendrai sur toute cette question prochainement, dans un Mémoire spécial.

La méthode de recherche dont je viens de résumer l'ensemble est une méthode qui entraîne nécessairement des pertes très considérables en cuivre [1]. Mais le but que je me proposais n'était nullement de doser le cuivre existant dans une roche donnée : la question était tout autre. Il s'agissait, en effet, de savoir si le cuivre, comme la baryte, la strontiane et la lithine, existait à l'état de dissémination complète dans toutes les roches de la formation primordiale. En supposant qu'il en fût ainsi, il était absolument certain, *a priori*, que, dans l'immense majorité des cas au moins, le cuivre existait seulement à l'état de traces. Cela étant, je me trouvais dans l'obligation de supprimer toutes les causes d'erreur pouvant agir dans le

---

[1] 1° La roche n'étant pas passée au tamis de soie, il reste beaucoup de parties non pulvérisées, et dès lors une portion du cuivre n'est pas atteinte par le liquide acide; 2° la première décantation laisse dans le dépôt au moins un tiers du liquide acide, et par suite une quantité correspondante du cuivre dissous; 3° un quart au moins du liquide ammoniacal reste engagé dans le deuxième dépôt; 4° c'est un fait élémentaire en analyse que le cuivre ne doit jamais être précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque; etc., etc.

sens de l'apport du cuivre; quant aux causes de perte, je n'avais pas à m'en préoccuper. Voilà pourquoi j'ai supprimé le tamisage, et pourquoi surtout j'ai opéré constamment par décantation. En second lieu, j'ai réduit à quatre les réactifs employés: de l'acide chlorhydrique, de l'acide azotique, de l'ammoniaque et de l'eau. Il est, sinon facile, au moins très possible de se procurer ces quatre liquides exempts de cuivre.

Ma première série d'essais a été exécutée avec des acides et de l'ammoniaque fournis par une des premières maisons de Paris, et après avoir constaté dans mon laboratoire qu'ils ne contenaient pas trace de cuivre. Dans ma seconde série, qui a porté sur des quantités de roches beaucoup plus faibles que dans la première (*voir* p. 350), j'ai employé de l'acide chlorhydrique, de l'acide azotique, de l'ammoniaque et de l'eau que j'avais préparés moi-même, que j'avais en outre essayés sur une échelle considérable, et de la pureté desquels j'étais absolument certain au point de vue du cuivre.

CHAPITRE II.

RÉSULTATS OBTENUS.

I. *Formation primordiale de l'Europe occidentale, de la Corse et de l'Algérie.* — J'ai examiné les échantillons suivants :

1. *Porphyres :*

	Échantillons.
Esterel (Var)	32
Département de l'Hérault	8
Ballons (Vosges)	26
Corse	22
	88

II. *Granits :*

	Échantillons.
Bavano	4
Esterel (Var)	10
Environs de Boccognano (Corse)	10
Environs d'Algozola (Corse)	10
Environs de Pont-Argro (Corse)	4
Bords du Lignon	8
Ruelle du Clou (Bourgogne)	6
Sarthe (?)	1
Environs de Vire	10
Finistère (?)	1
	64

III. *Gneiss :*

	Échantillons.
Rivage d'Alger	22
Route de Saint-Jean-Pied-de-Port	1
Mont Jovet	2
Route d'Ivrée à Aoste	4
Biella (Piémont)	1
Cannes (Var)	12
Hospice du Saint-Bernard	4
Simplon	2
Bloc erratique près Neuchâtel	1
Environs de Limoges	4
Sainte-Marie-aux-Mines	8
Cherbourg	1
Ouest du Morbihan	1
Laponie suédoise	2
	65

IV. *Micaschistes :*

	Échantillons.
Labassère	6
Airolo (canton d'Uri)	1
Port de Brest	1
Route de Rennes à Nantes	12
Munzurg, près Meissen	1
Simplon	2
Tromsoë (Laponie suédoise)	2
Vermelande (Suède)	1
Gotthaale (Groënland)	1
Satteus (au delà du cercle polaire)	1
	28

V. *Talcschistes :*

	Échantillons.
Mont Blanc	2
Roras (Norvège)	2
Viviers (Aveyron)	4
Vallée de Stazzama (Toscane)	10
Bains de Gastein	15
Partie inférieure de la vallée de Gastein	25
Molina (Toscane)	12
	70

Tous ces échantillons, sans une seule exception, m'ont donné du cuivre nettement reconnaissable avec 100^{gr} de roche. Dans un grand nombre de cas même, un poids bien des fois inférieur à celui-ci eût suffi pour permettre de reconnaître l'existence de ce métal; c'est, du reste, ce que j'ai constaté directement dans la seconde série d'essais à laquelle j'ai soumis ces roches, en employant, comme je l'ai dit, des agents et des réactifs que j'avais préparés moi-même et dont j'avais ensuite vérifié la pureté absolue au point de vue du cuivre. Je dirai enfin que les quantités de cuivre trouvées dans ces diverses roches ont varié dans des

proportions extrêmement considérables, plus de 1 à 50. C'est là un résultat sur lequel je reviendrai dans un autre Mémoire; mais il est d'un haut intérêt pour le Mémoire actuel, car il apporte la preuve que le cuivre trouvé existait bien dans les roches. En effet, j'ai toujours opéré sur des poids de roche et avec des quantités d'acide, d'ammoniaque et d'eau sensiblement les mêmes; si donc, malgré tous mes soins, mes réactifs eussent apporté le cuivre, la quantité de métal pour chaque roche eût toujours été sensiblement la même.

II. *Étude spéciale de la formation primordiale du sud-est de la France.*— Les divisions supérieures de la formation primordiale ont une importance tout à fait particulière dans l'ordre d'idées poursuivi dans ce Mémoire, comme on le verra dans la deuxième Partie. A cause de cette importance et grâce aux facilités spéciales que j'avais à ma disposition, j'ai donné à cette partie de mes recherches une extension exceptionnelle.

Dans le sud-est de la France (Var et Alpes-Maritimes) il existe un développement considérable de la formation primordiale. J'ai fait dans cette région, spécialement en vue du travail actuel, une série de coupes très distantes les unes des autres dans le plan horizontal, et, d'un autre côté, dirigées de manière à me fournir des échantillons pris dans toute l'épaisseur de la formation. Le nombre des échantillons recueillis a été de cent quatre-vingts. Tous, sans une seule exception, m'ont fourni du cuivre, nettement reconnaissable dans les conditions indiquées plus haut.

III. *Schistes lustrés de la Corse.* — Les quatre grandes divisions de la formation primordiale sont, dans l'ordre des temps, plus anciennes que le silurien le plus inférieur; mais, dans un grand nombre de régions, il existe des séries, parfois extrêmement puissantes, de schistes talqueux, lus-

trés, très difficiles à distinguer des véritables stéaschistes infra-siluriens, alors cependant qu'ils sont d'un âge beaucoup plus récent, puisque certains au moins appartiennent à la formation secondaire. Tels sont, pour n'en citer que deux exemples, tout un grand groupe de schistes des Alpes et tout le système des schistes lustrés si développés dans toute l'Italie occidentale et en Corse. Ces schistes lustrés ont exactement pour moi la même origine que les talcschistes infra-siluriens; ce sont des vases marines dont les éléments ont été empruntés aux roches primordiales.

J'ai examiné quatre-vingts échantillons de ces roches, tous recueillis par moi en vue du Mémoire actuel, depuis le cap Corse jusqu'au parallèle de Corte, et douze échantillons qui m'avaient été envoyés par M. Hollande dans un tout autre but. Ces quatre-vingt-douze échantillons m'ont tous donné du cuivre en quantité parfaitement reconnaissable dans les conditions indiquées plus haut. J'ai étudié en particulier les schistes de la vallée d'où sortent les eaux célèbres d'Orezza : ils renferment du cuivre en quantité relativement exceptionnelle. Je reviendrai plus tard sur ce fait important.

La présence constante du cuivre dans toutes les roches qu'il m'a été donné de pouvoir emprunter à la formation primordiale de l'Europe occidentale et du nord de l'Afrique, l'existence non moins constante de ce métal dans toute la formation primordiale du sud-est de la France et dans le grand système de schistes lustrés de la Corse, conduisent à cette conclusion générale : *Le cuivre existe à l'état de dissémination complète dans toutes les roches de la formation primordiale.*

DEUXIÈME PARTIE.

QUELQUES CONSÉQUENCES DES FAITS EXPOSÉS DANS LA PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE PREMIER.

CUIVRE DANS LES EAUX DES MERS DE TOUS LES AGES, ET CONCENTRATION DE CE MÉTAL DANS CERTAINS DE LEURS DÉPÔTS.

Depuis l'arrivée de l'eau sur notre globe, elle a toujours, et d'une manière incessante, directement ou indirectement, remué et trituré les éléments des roches primordiales et dissous les substances solubles renfermées dans ces roches ; c'est ce qui a eu lieu pour les combinaisons métallifères, notamment pour le cuivre, puisque ce corps existe à l'état de dissémination complète dans toutes les roches de cette vaste formation. Le cuivre a donc dû exister dans les eaux des mers de tous les âges et doit se retrouver jusque dans celles de la période moderne; d'un autre côté, il a dû se séparer de ces eaux et se déposer toutes les fois que les conditions voulues pour la réalisation de ce phénomène se sont trouvées réunies.

I. *Cuivre dans les eaux des mers modernes.* — Le fait de l'existence du cuivre dans les eaux des mers modernes n'a jamais été démontré d'une manière directe. Dans leur remarquable Mémoire, publié en 1850, Malaguti, Durocher et Sarzeau ont seulement établi que les cendres des fucus de la baie de Saint-Malo renfermaient des traces certaines de cuivre, et Forchhammer, quatorze ans après, est arrivé aux mêmes résultats par l'examen de la cendre des fucus de la mer du Nord; mais, même à l'heure actuelle, on n'a pas la moindre notion sur la quantité

de cuivre qui peut être dissoute dans les eaux marines.

S'il existe du cuivre en dissolution normale dans les eaux des mers modernes, il doit se concentrer, au moins en partie, dans les dernières eaux mères des marais salants. C'est sur ces eaux que j'ai d'abord opéré.

Je laisse de côté la longue série des recherches infructueuses que j'ai faites avant d'arriver à pouvoir séparer le cuivre dissous dans les eaux mères à 38°B., et j'arrive, sans transition, au procédé qui m'a permis d'atteindre le but poursuivi.

Les eaux mères à 38° ont été mises dans une capsule de porcelaine et évaporées jusqu'à siccité; le résidu a ensuite été lentement chauffé jusqu'à ce que la moitié au moins du chlorure de magnésium fût décomposée. Sur le résidu amené à cet état, j'ai versé de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide, j'ai ajouté de l'eau de manière à obtenir un volume égal à environ trois fois celui de l'eau mère primitive; sans me préoccuper des matières en suspension, j'ai saturé le liquide par l'hydrogène sulfuré, j'ai ajouté une dissolution de potasse caustique suffisante pour rendre la liqueur légèrement alcaline, j'ai versé le tout dans une haute éprouvette et j'ai saturé de nouveau le liquide par l'hydrogène sulfuré. Moins d'une heure après, de gros flocons noirs apparaissaient dans le liquide, et, au bout de vingt-quatre heures, un précipité noir volumineux était complètement réuni au fond de l'éprouvette. Le liquide surnageant (parfaitement limpide) fut enlevé avec un siphon jusqu'au niveau du précipité; celui-ci, additionné d'un volume d'eau pure à peu près égal au quart du volume d'eau mère primitivement employé, fut versé dans une éprouvette plus petite, et le liquide tenant le précipité en suspension fut de nouveau saturé par l'hydrogène sulfuré. Au bout de quelques heures le précipité était de nouveau déposé; on l'isola, comme la première fois, à l'aide d'un siphon, et il put alors être étudié avec la plus grande

facilité. Bouilli avec de l'acide azotique étendu, on obtint un liquide qui, décanté pour isoler le soufre, indiquait déjà, par sa couleur seule, la présence du cuivre. De l'ammoniaque ajoutée en excès détermina d'une manière intense la coloration bleue caractéristique des sels de cuivre.

Pour arriver à ce résultat définitif, j'avais supprimé toute espèce de filtration, je n'avais employé que quelques éléments étrangers de la pureté desquels j'étais absolument certain au point de vue du cuivre; le cuivre que je trouvais existait donc bien dans les eaux mères; mais j'ai pu aller beaucoup plus loin.

Dans mon premier essai, n'ayant pas la moindre notion sur la quantité de cuivre pouvant exister dans les eaux mères, j'avais opéré sur 1000^{cc} de ces eaux. La quantité de cuivre réunie dans le précipité définitif provenant de ces 1000^{cc} me montra immédiatement que, si, comme j'avais le droit de le supposer, le cuivre trouvé provenait exclusivement des eaux mères, je pouvais constater son existence de la manière la plus nette avec une quantité d'eau mère très inférieure à 1000^{cc}. J'opérai successivement sur 500^{cc}, 100^{cc}, 50^{cc}, 25^{cc} et 10^{cc} d'eau mère, en suivant exactement la méthode décrite plus haut. Toujours le cuivre est apparu de la manière la plus nette dans le dernier précipité. Enfin, j'ai opéré sur 1^{cc}. L'ammoniaque ni le ferrocyanure de potassium n'ont plus donné la moindre apparence de la réaction du cuivre, mais au spectroscope le spectre du cuivre est nettement apparu. Avec 2^{cc} d'eau mère on peut faire apparaître cinq fois le spectre du cuivre. J'ai répété cet essai vingt-deux fois, en quatre séances, séparées chacune par un intervalle de plusieurs jours; les résultats ont toujours été les mêmes.

J'ai dit précédemment (p. 353) que, d'après mes déterminations, le poids du cuivre ne devait pas descendre au dessous de $\frac{1}{1000000}$ de gramme pour que son spectre restât nettement reconnaissable; il y a donc dans 2^{cc} d'eau mère

au moins $0^{gr},000005$ de cuivre, ce qui, pour 1^{lit}, représente $0^{gr},0025$. Comme, d'un autre côté, 1^{lit} d'eau mère correspond à 200^{lit} ou 250^{lit} d'eau de mer naturelle ([1]), on arrive à cette conclusion que 1^{mc} d'eau naturelle de la Méditerranée renferme au moins de $0^{gr},01$ à $0^{gr},0125$ de cuivre. Mais ce n'est là qu'un minimum qui sera notablement dépassé. Je réunis en ce moment les éléments nécessaires pour faire directement le dosage du cuivre dans les eaux marines prises en différentes régions du globe; j'espère être prochainement en mesure de faire connaître les résultats de ces dosages pour la Méditerranée, la mer Rouge et la mer des Indes.

II. *Cuivre dans les boues marines.* — Le cuivre, nous venons de le voir, se concentre en quantité sensible dans les eaux de la mer à mesure qu'elles s'évaporent. D'un autre côté, les bassins isolés contenant de l'eau de mer, et même les estuaires marins qui restent en communication avec la mer, ont des fonds toujours constitués par une boue noire imprégnée de produits sulfurés, provenant partie de la matière organique, qui abonde dans ces sortes d'eaux, et partie de la réduction des sulfates calcaires sous l'influence de cette même matière organique. Il devenait dès lors très probable que les vases noires des bassins et des estuaires marins de la période moderne renfermaient du cuivre : c'est ce que l'expérience a complètement justifié. J'ai examiné un grand nombre d'échantillons de cet ordre : les boues des marais salants de Berre, les boues naturelles de l'étang de Lavalduc, aujourd'hui à moitié desséché, les boues de l'ancien étang de Citis, complètement desséché et en partie cultivé, les boues (vingt-deux échantillons) de l'estuaire de l'ancienne Aléria, au sud de Bastia, sur la côte orientale de l'île de Corse, lequel est toujours en communication avec la Méditerranée. Dans

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 433.

tous ces essais (en employant pour ces boues le même traitement que pour les roches), j'ai toujours obtenu une quantité de cuivre plus que suffisante pour que la présence de ce métal fût nettement décelée, même par la seule réaction de l'ammoniaque.

Le fait que partout où les eaux de mer sont abandonnées à elles-mêmes il se produit des boues imprégnées de cuivre et de matières organiques entraîne une conséquence d'une portée tout à fait générale et de la plus haute importance : c'est que, toutes les fois qu'on rencontrera dans un terrain d'origine marine des roches imprégnées de matières organiques et de produits sulfurés, il y aura beaucoup de probabilités pour que l'on soit en présence d'un ancien fond de bassin; *la roche, dans ce cas, devra renfermer du cuivre.*

Je ne puis examiner ici dans quelle mesure cette déduction peut être vérifiée; ce serait sortir du cadre que je me suis tracé dans ce Mémoire; mais je le ferai prochainement pour une portion considérable de l'Europe occidentale. Je vais seulement examiner un cas particulier de la déduction générale qui vient d'être formulée, cas sur lequel je reviendrai du reste dans le Mémoire dont je viens de parler : c'est celui des marnes des terrains salifères.

III. *Marnes des terrains salifères.* — Les gypses de tous les âges ayant pour moi la même origine que ceux des marais salants de la période moderne, je devais, s'il en était ainsi, retrouver du cuivre dans les marnes qui accompagnent tous ces gypses, puisque, comme je l'ai montré dans le paragraphe précédent, les boues gypseuses des marais salants modernes renferment toujours du cuivre.

J'ai examiné soixante-huit échantillons de marnes gypseuses du sud-est de la France, toutes recueillies par moi en vue du travail actuel et toutes prises dans l'intérieur des bancs de gypses, par conséquent bien contemporaines

des gypses. Tous les échantillons m'ont fourni du cuivre reconnaissable avec la plus grande facilité. Les résultats que j'ai obtenus à ce point de vue sont même assez caractérisés pour me permettre de dire que la quantité de cuivre contenue dans les boues des gypses modernes ne diffère pas notablement de celle qui existe dans les marnes gypseuses du trias.

Les faits précédents apportent un nouvel argument en faveur de l'idée que je soutiens sur l'origine marine et purement sédimentaire des gypses de tous les âges, mais ils ont une portée d'un ordre bien plus général : ils montrent, en effet, que les mers anciennes, celles du trias en particulier, contenaient des quantités de cuivre ne différant pas sensiblement de celles qui sont dissoutes dans les eaux des mers modernes. C'est, on le voit, une conclusion identique à celle à laquelle je suis déjà arrivé pour la lithine et pour la strontiane. Ces résultats s'ajoutent, dès lors, pour fortifier la conclusion générale déjà indiquée dans mes précédentes publications : les mers de la période paléozoïque ont eu, à toutes les époques, une composition qui ne différait pas notablement de celle des mers modernes, même par la présence et la proportion des substances qui ne s'y trouvent qu'en proportion extrêmement minime.

CHAPITRE II.

ORIGINE ET MODE DE FORMATION DES MINERAIS DE CUIVRE.

Au point de vue du fait pur de l'observation, les minerais de cuivre se présentent dans deux conditions générales absolument différentes : 1° *en filons* et *en amas* dans les roches de la formation primordiale; 2° *à l'état d'imprégnation, en rognons, en nodules,* etc., dans des roches non seulement stratifiées, mais appartenant souvent à la période secondaire.

I. *Minerais de la formation primordiale.* — 1° *Mine-*

rais de formation directe. — La formation primordiale est pénétrée de cuivre dans toute son épaisseur; c'est un fait établi dans la première Partie de ce Mémoire; il est, dès lors, absolument certain que, aujourd'hui même, tout dissolvant convenable (fût-ce simplement de l'eau chargée d'acide carbonique) qui agira sur une partie quelconque de cette formation dissoudra du cuivre : c'est là, du reste, une conséquence dont je vais apporter la preuve dans le Chapitre IV, même pour la période actuelle. Mais si, au lieu de considérer, dans l'état actuel, la formation primordiale et les dissolvants qui peuvent agir sur elle, on se reporte à l'époque de sa formation, on se trouve en présence d'actions incomparablement plus énergiques que celles de nos jours; en particulier, les éléments qui constituent la formation primordiale (au moins ses trois divisions supérieures) sont en dissolution et en suspension dans une eau abondamment et activement minéralisée; non seulement alors on n'a aucune peine à se figurer le cuivre se dissolvant dans ce liquide, mais cette dissolution devient un fait absolument nécessaire.

Que faudra-t-il maintenant pour expliquer la présence des minerais de cuivre et des substances qui l'accompagnent dans la formation primordiale? Il faudra simplement se représenter la série absolument naturelle des faits, d'ailleurs peu nombreux, qui se sont produits toutes les fois que les eaux marines ont été déplacées. Un déplacement général des eaux se produisant (lentement ou rapidement, peu importe), les parties profondes des mers déplacées constituent des bassins dans lesquels seront retenues des eaux tenant en dissolution et en suspension (comme celles qui ont été déplacées) des substances multiples, parmi lesquelles se trouveront de petites quantités de substances métallifères et en particulier du cuivre. Dans ces bassins, le cuivre spécialement se déposera, non pas seulement parce que l'évaporation se produira, mais *surtout* parce

qu'il rencontrera des combinaisons sulfurées auxquelles il empruntera du soufre pour se précipiter à l'état de sulfure (voir plus loin, p. 371). Mais ces eaux, ainsi abandonnées dans ces bassins, ne laisseront pas seulement déposer du cuivre et quelques autres métaux; elles abandonneront aussi beaucoup d'autres combinaisons, au premier rang desquelles il faudra mettre, comme fréquence et comme quantité, les combinaisons siliceuses et les combinaisons magnésiennes (1). Enfin, avec ces mêmes dépôts, on rencontrera encore d'une manière à peu près constante une substance considérée jusqu'ici comme très rare, mais que j'ai démontrée récemment être diffusée de la manière la plus absolue dans toute l'épaisseur de la formation primordiale : c'est la baryte. Et, qu'on le remarque bien, ce fait de l'association à peu près constante de la baryte avec les minerais de cuivre, de plomb, de manganèse, etc., etc., et cela quel que soit le mode de gisement de ces minerais, quel que soit le terrain dans lequel on les rencontre, conduit forcément à cette conclusion que tous ces minerais ont une origine commune. D'un autre côté, les résultats que j'ai fait connaître dans mes précédentes publications, joints à ceux qui sont apportés par le Mémoire actuel, s'unissent d'une manière complète pour conduire à la conclusion que cette source commune des minerais métallifères est la formation primordiale.

La disposition et la forme des gisements métallifères ne s'expliquent pas moins facilement. Les bassins restés pleins

---

(1) Je ne veux ni ne puis aborder ici cet ordre de questions, mais je tiens à dire, dès aujourd'hui, que des recherches poursuivies depuis plus de quinze ans sur le terrain et dans le laboratoire m'ont conduit à cette conclusion : que des *groupes entiers* de roches considérées comme roches *éruptives, soulevantes, métalliphores*, etc., non seulement n'ont absolument rien d'éruptif, mais sont des roches purement sédimentaires, formées dans les conditions spéciales qui viennent d'être indiquées. J'apporterai, du reste, très prochainement mes preuves : les chimistes et les géologues jugeront de leur valeur.

après le retrait général des eaux variaient nécessairement dans les plus larges limites en forme, en surface et en profondeur. Depuis le cercle plus ou moins régulier jusqu'à l'ellipse extrêmement allongée, on trouvera tous les intermédiaires. On s'expliquera alors de la manière la plus simple ce fait fondamental d'observation que les minerais métallifères, ceux de cuivre en particulier, se présentent dans la formation primordiale très souvent en amas ayant d'une manière générale *une forme lenticulaire*. On s'expliquera non moins facilement cet autre fait d'observation que, dans les gisements en amas, les bords ne présentent que des mouches ou de minces veinules métallifères, tandis que le minerai augmente en richesse et en épaisseur à mesure qu'on s'approche de la partie centrale. Quant à la grande inclinaison que présentent presque toujours aujourd'hui les minerais de cuivre par rapport à l'horizon, elle s'explique de la manière la plus naturelle, d'abord parce que ces minerais se sont formés souvent dans des bassins à parois inclinées, mais surtout parce que, après leur dépôt, la formation primordiale a été soumise à une longue série de mouvements dont l'effet définitif a été extrêmement considérable.

2° *Minerais de formation indirecte*. — Les différents membres de la formation primordiale montrent très souvent, pour une région donnée, des lacunes bien caractérisées ; dès lors les eaux qui ont formé les différents groupes de cette série (au moins les trois supérieurs, pour lesquels l'intervention de l'eau n'est pas mise en doute) ont été déplacées à diverses reprises. Ces déplacements se sont nécessairement effectués sous l'influence de mouvements du globe qui ont déterminé dans la croûte solide des modifications profondes. Ces modifications, étudiées en détail, sont infinies, mais, vues dans leurs manifestations générales, elles se réduisent à deux : 1° formation de rides, c'est-à-dire de collines et de vallées plus ou moins accentuées ;

2° production de brisures pouvant s'étendre de quelques mètres à plusieurs kilomètres.

Les eaux métallifères qui restèrent après le déplacement général des eaux déposèrent, comme nous l'avons dit, les substances métallifères qu'elles tenaient en dissolution et en suspension; mais ces eaux pénétrèrent aussi dans l'intérieur des roches sous-jacentes partout où elles rencontrèrent des fractures ou même les plus minimes fissures. D'un autre côté, les eaux qui retombaient sur les terrains laissés à sec dissolvaient et entraînaient tout ce qui était susceptible de l'être, c'est-à-dire, en particulier, les substances métallifères; ces substances, pénétrant avec l'eau dans l'intérieur des fissures, en incrustaient les parois. On a alors de véritables filons, dont la formation est postérieure à celle de la roche encaissante et qui peuvent présenter toutes les inclinaisons possibles par rapport au plan de stratification du terrain. Mais cela est une limite, et ce mode de remplissage *directement* par en haut n'a dû jouer qu'un rôle secondaire. En effet, du moment où, sous l'influence d'une force cosmique quelconque, une fracture se produit dans l'écorce terrestre, des séries de fractures d'ordre successivement décroissant se produiront nécessairement à partir de la première. Dans ces conditions, ce ne seront plus seulement les eaux superficielles qui viendront incruster les filons, ce seront surtout celles qui sortiront à travers les parois de la roche plus ou moins fracturée, eaux, du reste, qui auront toujours une origine atmosphérique.

Les minerais de *formation directe* ont un âge précis et déterminé : c'est celui des dépôts entre lesquels ces minerais sont compris. Au contraire, les minerais de *formation indirecte* n'ont pas d'âge au sens ordinaire du mot, car leur concentration s'est effectuée à toutes les époques, a pu durer, pour un même filon, pendant un temps énorme et, pour certains, se continuer jusqu'à notre époque; c'est

ce que je montrerai en particulier quand j'arriverai à l'étude spéciale des minerais de zinc. Mais, au point de vue définitif de l'origine, *les minerais métallifères n'ont rien d'éruptif ; ils ont été extraits par l'eau saline des roches primordiales.*

C'est là une conséquence de la plus haute gravité, et, malgré la généralité du fait de la diffusion du cuivre dans toute l'épaisseur de la formation primordiale, je n'aurais pas osé de longtemps formuler cette conclusion si l'étude du second mode de gisement des minerais de cuivre ne lui apportait, comme on va le voir, une confirmation complète.

II. *Minerais de cuivre des terrains stratifiés.*—Quelques faits d'une haute généralité dominent, au point de vue géologique, toute la question des minerais de cuivre de cette seconde catégorie : 1° ils sont toujours ou *intercalés dans des* GRÈS ou *en relation évidente avec des dépôts provenant directement de la trituration des* ROCHES PRIMORDIALES ; 2° ils sont *toujours disposés parallèlement à la stratification,* sont *accumulés dans une faible épaisseur de couches* et *s'étendent sur d'immenses espaces ;* 3° ils sont *en relation de position* et souvent *en rapport direct avec les terrains salifères,* c'est-à-dire avec des dépôts formés dans des bassins et des estuaires par la seule évaporation des eaux marines.

Il y a dans l'histoire des formations sédimentaires de notre globe une période spéciale qui s'étend depuis le calcaire carbonifère jusqu'à la partie moyenne de la formation triasique ; cette période pourrait être appelée la *période des grès ;* reconnue en effet dans les principales régions de notre globe, elle est, en tous lieux, surtout constituée par des grès. Or les grès ont emprunté tous leurs éléments aux roches de la formation primordiale ; mais, pour être amenées à l'état de grès, ces roches ont dû être désagrégées et soumises, au sein des eaux marines, à une trituration pro-

longée. Dans ces conditions, les roches primordiales ont nécessairement abandonné aux eaux marines toutes celles de leurs combinaisons qui pouvaient être dissoutes, et en particulier celles du cuivre. Or, *c'est précisément dans cet horizon que, d'un bout de l'Europe à l'autre, existent les gisements de cuivre dont il est question dans ce deuxième paragraphe. Il en est encore de même en Amérique pour d'immenses régions.*

1. *Minerais de cuivre de la Russie.* — Il existe en Russie, dépendant des gouvernements de Perm et d'Orenbourg, une région dont la superficie dépasse deux fois celle de la France, région constituée, au point de vue géologique surtout, par des grès. Ces grès « sont connus depuis longtemps sous le nom de *grès cuivreux,* car, à quelques exceptions près, *ils fournissent la plupart des minerais de cuivre de cette partie de la Russie. Le minerai ne s'y montre guère en filons.* Il a pénétré certaines couches *ordinairement très minces* et il forme en partie le ciment.... *C'est à cette époque* que nous rapportons *la plupart des grands dépôts de gypses de la Russie.... Plusieurs des sources salées* de la Russie et *les magnifiques salines d'Illetsk Zastchita,* où le sel est exploité dans d'immenses carrières à ciel ouvert, *sont encore de la même époque.* » (De Verneuil, *Bulletin de la Société géologique de France,* 2e série, t. XIV, p. 12.)

Mais ce gisement n'est pas seulement remarquable par sa constitution, son association aux dépôts salifères et son immense développement : il l'est encore par cette circonstance, que ni dans les grès ni dans leurs dépendances on n'aperçoit la moindre trace de roche éruptive à laquelle on puisse, dans la théorie des émanations métallifères, attribuer l'origine du minerai de cuivre. Ce n'est pas tout cependant. Les assises cuprifères des grès de la Russie constituent la partie *supérieure* d'une épaisse série de grès, de marnes et de calcaires (ceux-ci surtout à la base) reposant

sur la formation carbonifère; celle-ci, à son tour, a une très grande puissance. Il résulte évidemment de cet état de choses que, si le cuivre répandu dans les grès *supérieurs* était venu de l'intérieur du globe à l'état d'émanation quelconque, il aurait nécessairement traversé les puissants et multiples dépôts sédimentaires sur lesquels s'étendent les grès cuprifères et serait resté, au moins en partie, dans ces dépôts, où on le retrouverait aujourd'hui. Rien de tout cela n'existe. Si, au contraire, on rapproche les faits qui viennent d'être exposés des résultats chimiques consignés dans la première Partie de ce Mémoire, l'origine et le mode de formation des minerais de cuivre de la Russie s'expliquent de la manière la plus simple et la plus complète. Les minerais de cuivre de la Russie ont été formés sur place, sans l'intervention d'aucun phénomène éruptif; le cuivre a été extrait des roches primordiales par les eaux marines au sein desquelles ces roches ont été broyées et dont les résidus constituent les grès dans lesquels existent aujourd'hui les minerais de cuivre.

Mais pourquoi alors ne trouve-t-on pas des minerais de cuivre dans toute l'épaisseur des grès, et pourquoi surtout ces minerais sont-ils concentrés sur de très minces épaisseurs?

Le cuivre, en quantité notable du moins, ne peut se trouver dans toute l'épaisseur des grès, parce que, si la dissémination du cuivre dans les roches primordiales est complète, comme je l'ai montré, cette quantité est toujours très minime; il a donc fallu des circonstances particulières pour que le cuivre dissous en très petite quantité dans les eaux qui ont déposé les grès pût se concentrer dans des assises de faible épaisseur. Or ces circonstances particulières sont résumées dans ce fait que les couches cuprifères des grès de la Russie correspondent à d'anciens fonds de bassins ou d'estuaires relativement isolés. Dans ces conditions, la matière organique des eaux, partie par sa dé-

composition, partie par son action sur les sulfates calcaires, a déterminé la formation de produits sulfurés qui, à leur tour, ont séparé le cuivre des eaux et l'ont précipité à l'état de sulfure. C'est sous cet état qu'existe le cuivre dans les grès de la Russie.

L'examen des minerais de cuivre du Mansfeld nous permettra d'aller plus loin encore.

2. *Minerai de cuivre du Mansfeld.* — Ce gisement « consiste en une couche de schistes calcaires, bitumineux, dépendant de la formation de *grès rouge,* dans lequel la masse est imprégnée de cuivre sulfuré et de cuivre panaché. Cette couche, désignée dans le pays sous le nom de *Kupferschiefer,* dont la puissance moyenne est de $0^m,40$, *présente une richesse uniforme* de 2,10 en cuivre (Dufresnoy, *Traité de Minéralogie*, p. 406). Cette couche a été reconnue sur une étendue de plus de 200 kilomètres.

Il ne s'agit plus ici d'une couche gréseuse plus ou moins imprégnée de cuivre : on se trouve en présence d'un véritable fond vaseux marin, dont la constitution et la composition présentent une identité complète avec les fonds vaseux des marais salants et des estuaires de la période moderne. Voici les preuves de ces assertions :

Point de vue géologique. — Nous sommes en présence d'une couche cuivreuse dont l'épaisseur moyenne est de $0^m,40$ seulement, qui s'étend sur un espace énorme et présente une teneur uniforme de 2,10 en cuivre. Voilà les faits. Or, que l'on parte de la théorie des émanations intérieures, avec ou sans roches éruptives, et qu'on la retourne comme on voudra, jamais on n'arrivera à expliquer, avec ce point de départ, la disposition, la grande extension et surtout la régularité en teneur et en épaisseur de la couche cuivreuse du Mansfeld.

Point de vue chimique. — J'ai établi dans mes travaux antérieurs que les dépôts boueux qui se forment dans les

estuaires marins de la période moderne renfermaient toujours nécessairement les substances suivantes (sans compter celles en grand nombre qui ne sont pas encore étudiées) : 1° matières organiques ; 2° sels ammoniacaux ; 3° strontiane ; 4° lithine, cette dernière en proportion absolument imprévue.

Appliquons ces résultats acquis aux schistes du Mansfeld.

1° *Matières organiques.* — Les schistes du Mansfeld sont imprégnés de bitume et autres matières organiques. Il en est de même pour les boues des estuaires marins de la période moderne ; l'étude de la matière organique dans ces derniers n'étant pas encore achevée, je ne puis établir à ce point de vue une comparaison rigoureuse avec les schistes du Mansfeld, mais elle sera faite prochainement, et je puis dire dès aujourd'hui que l'analogie entre les deux groupes de substances sera aussi grande que possible.

2° *Sels ammoniacaux.* — J'ai pulvérisé 100^{gr} de schiste du Mansfeld ; la poudre, versée dans le ballon de l'appareil à doser l'ammoniaque, a été délayée dans 500^{cc} d'eau parfaitement exempte d'ammoniaque, et le tout additionné de 1^{gr} de chaux. J'ai distillé et retiré 150^{cc} de liquide. Ce liquide a été redistillé avec $0^{gr},50$ de potasse calcinée, dans un appareil beaucoup plus petit. Les 10^{cc} de liquide recueillis dans cette seconde opération ont absorbé $1^{cc},2$ d'acide chlorhydrique à $\frac{1}{25}$ d'équivalent, ce qui représente $0^{mgr},816$ d'ammoniaque (AzH^3) pour les 100^{gr} de schiste, ou la quantité très respectable de $8^{mgr},16$ par kilogramme de schiste.

3° *Strontiane.* — Un poids de $0^{gr},10$ de schiste du Mansfeld est très suffisant pour mettre en évidence complète les raies caractéristiques de la strontiane. C'est exactement le même résultat que pour les boues des marais salants [1].

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XVI, p. 387.

4° *Lithine.* — Les schistes du Mansfeld m'ont donné, au point de vue de la lithine, des résultats en tout comparables à ceux des boues des marais salants et des marnes emprisonnées dans les gypses du trias et de la période tertiaire. *Un centigramme* de ces schistes, exactement pesé, a été divisé, avec la pointe d'un scalpel, en dix parties sensiblement égales; chacune d'elles, traitée séparément, a donné, d'une manière absolument nette, le spectre de la lithine. Ajoutons que les dépôts du Mansfeld sont recouverts par des sédiments salins dans lesquels, en particulier, abondent les gypses.

L'ensemble des faits précédents démontre donc qu'on se trouve, dans le Mansfeld, en présence d'un fond de bassin dans lequel se sont déposés des matières organiques, des sels ammoniacaux, de la strontiane et de la lithine, c'est-à-dire identiquement les substances qui, d'une manière nécessaire, se réunissent et se concentrent dans les vases des estuaires marins de la période moderne.

Alors l'extension de l'assise cuivreuse du Mansfeld dans le sens horizontal devient un fait naturel et prévu. Il en est de même de son uniformité en composition et en épaisseur. En effet, le cuivre et les autres substances dissoutes par les eaux marines étaient nécessairement répartis dans ces eaux d'une manière uniforme; d'un autre côté, ces eaux, qui déposaient les substances métallifères, avaient partout, à l'exception des bords du bassin, une épaisseur à peu près régulière.

4. *Minerais de cuivre de l'Amérique.* — Si de l'Europe on passe en Amérique, cette patrie des métaux, on retrouvera, au point de vue qui nous occupe, une série de faits absolument identiques à ceux que nous a révélés l'Europe. Parmi les nombreux exemples que je pourrais citer, j'en apporterai un seulement, et j'emprunterai ma description à l'un des illustres savants de notre temps les plus autorisés dans ces complexes et difficiles questions, à M. Daubrée.

« On exploite en Bolivie des minerais de cuivre remarquables par leur abondance et leur richesse. Recherchés par les Indiens depuis un temps immémorial, ils n'ont pas cessé de croître en importance, quoique exploités d'une façon très grossière.... *Au lieu d'être en filons, ces minerais sont stratifiés, imprégnant des couches de grès quartzeux.*

» Ces couches cuivreuses se retrouvent dans diverses parties des Andes, suivant une zone étroite se continuant au nord et au sud *sur plus de* 800^{km}; elle commence au nord dans le district de Puño, au Pérou, et se prolonge vers le sud, vers les localités de Santa Barbara et San Bartolo, dans la région septentrionale du désert d'Atacama.

» Sur toute cette zone, les minerais de cuivre se présentent tout à fait avec les mêmes conditions et *sont associés à des marnes rouges, à du gypse et à du sel gemme.* L'ensemble est rapporté au système permien, de même que les dépôts analogues de l'Europe, ceux du Mansfeld et de l'Oural.

» Ce groupe de couches cuprifères paraît même s'étendre jusque dans la République Argentine, dans le district d'Andalgalla. » (M. Daubrée, *Substance minérale;* Paris, Dunod.)

Pour appuyer les idées que je soutiens sur l'origine des minerais de cuivre, j'ai cité les trois exemples précédents. Au point de vue de la quantité du cuivre, ce sont les plus importants parmi ceux, en très grand nombre du reste, que je pouvais choisir; mais, au point de vue du principe, les grès permiens-triasiques de n'importe quel pays apportent à mes idées une vérification tout aussi complète que ceux de la Russie, du Mansfeld et de la Bolivie : tous, en effet, renferment des minerais de cuivre en couches régulières et sur de vastes espaces.

Je citerai, comme type, un exemple de ce second ordre,

et je le prendrai dans le sud-est de la France, uniquement parce que j'ai étudié cette région en détail.

Minerais de cuivre du sud-est de la France. — Le système gréseux permien-triasique est très développé dans cette région. Dans la partie occidentale (département du Var) du système, on connaît deux horizons de minerai de cuivre: le plus inférieur est assez riche pour être exploité industriellement (cap Garonne, à l'est de Toulon); l'autre, placé plus haut, n'a qu'une valeur scientifique, mais elle est grande, car il s'étend aussi loin que les grès. En outre, on connaît dans les montagnes des Alpes-Maritimes un certain nombre de gisements cuivreux, qui commencent à préoccuper vivement l'industrie. L'étude de ces gisements, et surtout de la région qui les renferme, m'a amené à cette conclusion, que les minerais cuivreux des Alpes-Maritimes sont la continuation et le développement de ceux du Var. Ils sont, les uns et les autres, dans la formation permienne-triasique, absolument comme ceux de la Russie, comme ceux du Mansfeld, comme ceux de la Bolivie; leur origine aussi est la même.

Ainsi, en Amérique comme en Europe, les minerais de cuivre des terrains sédimentaires se présentent toujours dans les mêmes conditions : d'un côté, ils imprègnent des roches dont les éléments proviennent directement de la destruction des roches de la formation primordiale; de l'autre, ils sont en relation avec des marnes rouges, des gypses, des sels gemmes, de la strontiane, de la lithine, des sels ammoniacaux, des matières organiques, etc., etc., c'est-à-dire, l'ensemble des substances salifères, minérales et organiques qu'abandonnent nécessairement les eaux marines quand elles se concentrent sous l'influence de l'évaporation.

Les faits exposés dans ce Chapitre conduisent naturellement, on le voit, à la conclusion générale suivante :

Le cuivre de la formation sédimentaire, comme celui

de la formation azoïque, a été extrait des roches primordiales par l'action des eaux marines, et a été ensuite précipité dans des bassins et des estuaires par les sulfures, qui se développent toujours en grande proportion quand les eaux marines sont même partiellement isolées des océans.

Mais je m'empresse d'ajouter que les faits apportés dans ce Mémoire pour justifier la conclusion précédente ne constituent qu'une faible partie de ceux que je possède; c'est ce qui résultera des publications qui vont succéder à celle-ci, et qui seront consacrées à étudier et à justifier les conséquences qu'entraîne la loi générale de formation des minerais métallifères, telle qu'elle est posée dans le Mémoire actuel.

CHAPITRE V.

EAUX MINÉRALES DE LA FORMATION PRIMORDIALE.

L'ensemble des faits exposés dans ce Mémoire démontre que les eaux qui se minéralisent dans les assises de la formation primordiale doivent, en particulier, contenir du cuivre. C'est là une question d'une haute importance, à laquelle je consacrerai un travail spécial; mais, en attendant, je veux signaler deux points qui apportent déjà à cette conclusion une importante confirmation.

1° *Eaux minérales des Pyrénées.* — Les eaux des Pyrénées doivent être mises au premier rang de celles qui se minéralisent dans la formation primordiale. Or les études chimiques si remarquables dont ces eaux ont été l'objet de la part de M. Filhol et de M. Garrigou montrent que ces eaux renferment du cuivre, bien que leur minéralisation soit extrêmement faible.

Eaux minérales d'Orezza (Corse).— La vallée au fond de laquelle sourdent les sources minérales d'Orezza est constituée, au point de vue géologique, par des schistes

dans lesquels il n'a jamais été, je crois, trouvé de fossiles, bien qu'ils appartiennent déjà très probablement aux temps paléozoïques; mais, quoi qu'il en soit de leur âge, ils ont été formés directement aux dépens des roches primordiales. J'ai, on l'a vu, étudié spécialement les schistes de cette vallée et montré qu'ils renfermaient constamment du cuivre, même en quantité relativement notable; il était donc naturel de trouver cette substance (non signalée jusqu'ici) dans les eaux d'Orezza, et surtout dans les dépôts ferrugineux qu'elle abandonne spontanément. C'est ce que j'ai pu constater avec la plus grande facilité.

SUR LA COMBINAISON DIRECTE DU CYANOGÈNE AVEC L'HYDROGÈNE ET LES MÉTAUX;

Par M. BERTHELOT.

1. J'ai mesuré la chaleur de formation de l'acide cyanhydrique et celle du cyanogène, depuis leurs éléments; la comparaison des deux nombres (— 14,1 et — 38,3) montre que la synthèse de l'acide cyanhydrique au moyen du cyanogène et de l'hydrogène doit dégager une quantité de chaleur considérable :

$$\text{Cy} + \text{H} = \text{CyH gaz, dégage : } + 24,2.$$

C'est là un résultat tout à fait conforme aux analogies du cyanogène avec le chlore; le chiffre même n'est pas fort éloigné de la chaleur de formation du gaz chlorhydrique (+ 22,0). Il semble donc que le cyanogène doive pouvoir être combiné directement, à la façon du chlore, avec l'hydrogène.

2. La stabilité même du gaz cyanhydrique n'y fait pas

obstacle. J'ai vérifié que ce corps, dans l'état gazeux, produit et renfermé à 29° dans un tube de verre dur que l'on scelle à la lampe, peut être chauffé pendant trois à quatre heures vers 550°, sans donner aucun signe de décomposition ou de dissociation.

3. Cependant Gay-Lussac, à qui nous devons la découverte du cyanogène, déclare avoir fait des essais infructueux pour unir le cyanogène avec l'hydrogène, sous l'influence de la chaleur ou de l'étincelle électrique. Mais, à cette époque, le rôle du temps dans certaines combinaisons n'était pas suffisamment apprécié. J'ai cru opportun de faire de nouveaux essais.

4. En effet, cette conclusion négative n'est pas fondée pour ce qui touche l'étincelle électrique. J'ai montré, il y a une douzaine d'années [*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 418 (1866), et t. XVIII, p. 162 (1869)], que le cyanogène, mêlé d'hydrogène et soumis à l'influence d'une série d'étincelles, se change en acétylène et en acide cyanhydrique. Entre l'acétylène, l'acide cyanhydrique, l'azote et l'hydrogène (ce dernier étant employé en excès), il se développe des équilibres caractéristiques. La synthèse de l'acide cyanhydrique, manifestée dans cette circonstance, est donc réelle, mais compliquée de celle de l'acétylène; le cyanogène pur est d'ailleurs détruit en ses éléments jusqu'à la dernière trace par une série d'étincelles électriques. Il résulte de ces faits que l'on ne saurait dire si l'hydrogène se combine avec le cyanogène; ou bien si ce n'est pas plutôt l'acétylène qui se forme d'abord aux dépens du cyanogène, avec mise en liberté d'azote, lequel se recombinerait ensuite directement à l'acétylène pour former l'acide cyanhydrique, conformément à la synthèse de ce corps par l'azote libre et l'acétylène, que j'ai découverte.

5. J'ai obtenu des résultats plus simples, et par conséquent plus décisifs, par la seule influence de la chaleur. Déjà le cyanogène et l'hydrogène purs et secs, mêlés à

volumes rigoureusement égaux et dirigés lentement à travers un tube de verre étroit, que l'on chauffe vers 500° à 550°, donnent quelque signe de combinaison. Les gaz, à la sortie du tube, ne renferment plus que 47 à 48 centièmes d'hydrogène libre, au lieu des 50 centièmes originels ; 2 à 3 centièmes d'hydrogène sur 50 ont donc disparu, c'est-à-dire sont entrés en combinaison, sans autre complication d'ailleurs.

6. Mais la réaction est plus complète, si on la prolonge, en opérant sur le même mélange renfermé dans un tube de verre dur, scellé à la lampe et maintenu pendant plusieurs heures vers 500° à 550°. Le tube employé, étant ensuite ouvert sur le mercure, a manifesté d'abord une diminution d'un septième environ dans le volume gazeux : diminution qui s'explique par la formation fort apparente d'une certaine dose de paracyanogène. La potasse a absorbé aussitôt cinq septièmes du gaz, le dernier septième étant constitué par de l'hydrogène à peu près pur : ce qui a été établi en analysant le gaz par combustion. Le volume de cet hydrogène étant sensiblement égal à la condensation primitive (laquelle représente le cyanogène changé en paracyanogène), il en résulte que le gaz absorbable par la potasse était formé d'acide cyanhydrique, sensiblement exempt de cyanogène libre.

La réaction des deux gaz s'est donc exercée directement et conformément à l'équation théorique

$$\mathrm{Cy} + \mathrm{H} = \mathrm{Cy\,H}.$$

C'est bien là un phénomène assimilable à la synthèse de l'acide chlorhydrique; toute la différence est dans la lenteur plus grande et la température plus élevée de la réaction, température qui est celle à laquelle l'hydrogène devient actif et se combine directement, soit avec l'oxygène, soit avec l'éthylène et les autres carbures d'hydrogène.

7. Quand la température est plus basse et la réaction

moins prolongée, la combinaison entre l'hydrogène et le cyanogène n'est pas aussi complète, et il reste une certaine dose de cyanogène non combiné : ce qui se traduit par l'excès du volume de l'hydrogène résiduel sur la condensation initiale. Au contraire, à une température notablement plus élevée, on peut observer de l'azote libre. Cependant la dissociation de l'acide cyanhydrique ne paraît jouer aucun rôle dans les conditions où il prend naissance, l'acide cyanhydrique demeurant intact à la même température, ainsi qu'il a été dit plus haut.

8. Après avoir combiné le cyanogène avec l'hydrogène, il était naturel de tâcher de l'unir aux métaux. Gay-Lussac l'a fait avec succès pour le potassium; mais, avec les autres métaux réagissant au rouge, on enseigne qu'il se produit seulement de l'azote et un carbure métallique.

J'ai reconnu que c'est encore là une question de temps et de température. A 300°, le cyanogène forme des cyanures avec le zinc, le cadmium, le fer, au contact desquels il se trouve maintenu dans un tube scellé. Le cyanogène ne fournit d'ailleurs aucune trace d'azote à cette température et au contact de ces métaux; une faible portion seulement se change en produits condensés (paracyanogène, etc.). La formation de ces produits et celle des cyanures déterminent à la surface du métal un enduit brunâtre, qui arrête l'action en empêchant le contact; mais sans qu'il y ait dissociation proprement dite, les cyanures précédents étant stables par eux-mêmes à 300°. La proportion du cyanogène ainsi absorbé s'est élevée au tiers, à la moitié et davantage, suivant l'étendue des surfaces métalliques ([1]).

([1]) Pour constater la formation des cyanures, on lave à grande eau le métal, afin d'éliminer les traces de cyanogène condensées à sa surface; puis on le traite par la potasse étendue et froide, laquelle décompose déjà les cyanures de zinc et de cadmium, enfin par la potasse fondante, laquelle décompose les autres cyanures métalliques (fer, cuivre, etc.). Aux solu-

Le zinc est déjà attaqué à froid au bout de quelques jours, mais superficiellement. A 100°, après trois ou quatre heures, il y a absorption manifeste de cyanogène. Dans les deux cas, la formation de cyanure a été constatée.

Le cadmium n'est pas attaqué à froid. A 100°, il donne des indices de réaction. Le fer n'a rien fourni à 100°.

Le cuivre, le plomb, n'ont pas fourni de cyanures, ni à 100°, ni à 300°. Vers 500° à 550°, ils en ont produit une dose faible; mais en même temps il y a eu formation d'une matière charbonneuse et d'azote libre, qui demeurait mêlé à l'excès de cyanogène : circonstance qui se manifeste aussi avec le fer vers 550°.

Enfin, l'argent et le mercure ne se sont combinés au cyanogène à aucune température, bien qu'ils se soient recouverts aussi d'un enduit brunâtre. Sans doute la température nécessaire pour provoquer la réaction serait supérieure au degré suffisant pour provoquer la décomposition.

Le mercure, maintenu pendant longtemps soit vers 200°, soit vers 300°, dans une atmosphère de cyanogène, où il se sublimait, n'a pas fourni la moindre trace de cyanure de mercure. Cependant, dans la préparation du cyanogène, le cyanure de mercure se sublime d'une façon très appréciable [1]. Ce composé possède donc une tension de vapeur

---

tions alcalines on ajoute du sulfate ferrosoferrique, puis de l'acide chlorhydrique étendu : ce qui fournit du bleu de Prusse, quand il y a des cyanures.

Les résultats négatifs obtenus avec les produits bruns condensés sur le verre isolé, ou sur l'argent et le mercure à toute température, ou sur le plomb et le cuivre à 100° et à 300°, ou sur le fer à froid et à 100°, produits en partie solubles dans la potasse froide, fournissent la contre-épreuve et la vérification du procédé analytique employé.

Les métaux mis en œuvre étaient secs, brillants, et, dans certains cas, purifiés par les actions successives de l'hydrogène (pour les désoxyder) et de l'azote (pour les purger d'hydrogène par déplacement) au rouge sombre.

[1] Il est moins volatil que le chlorure de mercure, car ce dernier donne un sublimé très sensible à 250° : température qui ne fournit rien ou

sensible; mais il ne paraît avoir aucune tension de dissociation : ce qui est conforme à la distinction établie par M. Troost entre ces deux genres de tensions.

9. Ainsi le cyanogène forme directement l'acide cyanhydrique et les cyanures, à la façon d'un radical simple et conformément aux notions reçues.

10. Ces notions pourtant réclament quelque éclaircissement, par suite des changements survenus dans les idées et les notations de la Chimie organique depuis le temps de Gay-Lussac.

En effet, c'est ici le lieu d'insister sur le double caractère du cyanogène et sur la double série à laquelle il appartient, dans la classification des composés organiques.

L'acide cyanhydrique appartient à la série forménique, par sa condensation gazeuse, aussi bien que par ses métamorphoses en acide formique et en formène, cette dernière obtenue au moyen du gaz iodhydrique dans mes expériences (1) :

$$(C^2Az)^2, \quad C^2HAz, \quad C^2H^2O^4, \quad C^2H^4.$$

Au contraire, le cyanogène se change en acide oxalique par hydratation, et même en hydrure d'éthylène, toujours au moyen de l'acide iodhydrique (2) :

$$C^4Az^2, \quad C^4H^2O^8, \quad C^4H^6.$$

Si donc on consultait seulement les règles ordinaires acceptées par les auteurs qui s'occupent de Chimie organique, on devrait ranger le cyanogène dans la série éthylique, à laquelle il appartient par sa condensation.

---

presque rien avec le cyanure de mercure, si ce n'est un commencement de décomposition, très manifeste au bout d'une heure.

(1) Ce *Recueil*, 4e série, t. XX, p. 504; 1870. *Voir* aussi *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. IX, p. 187; 1868.

(2) Même Volume, p. 301; *voir* plus de détails dans le *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. IX, p. 185; 1868.

Mais ces règles sont trop systématiques. En réalité, le cyanogène forme le passage entre les deux séries, et ses propriétés montrent que la démarcation de ces deux séries n'est pas plus absolue que celle des corps simples (chlore, brome, iode), opposés à leurs composés binaires (acide chlorhydrique, etc.), substances entre lesquelles existent les mêmes rapports de condensation.

Tel est aussi le cas du protohydrure de carbone (acétylène), formé par l'association de ses éléments, à atomes égaux comme le cyanogène. Ce composé joue également un double rôle, à savoir : d'une part le rôle d'un corps appartenant à la série éthylique, lorsqu'il engendre directement l'acide acétique, l'acide oxalique, l'éthylène et l'hydrure d'éthylène, toutes substances de même condensation,

$$C^4H^2, \quad C^4H^4O^4, \quad C^4H^2O^8, \quad C^4H^4, \quad C^4H^6;$$

et, d'autre part, le rôle d'un radical composé, lequel engendre tout aussi directement la série forménique, lorsqu'il produit le formène, avec l'hydrogène libre (au rouge sombre), et l'acide cyanhydrique, avec l'azote (par l'étincelle):

$$(C^2H)^2, \quad C^2H^4, \quad C^2HAz.$$

La formation synthétique de l'acide cyanhydrique, en particulier, soit par l'union directe du cyanogène et de l'hydrogène à volumes égaux et sans condensation, soit par l'union directe de l'acétylène et de l'azote à volumes égaux et sans condensation,

$$C^2Az + H = C^2AzH, \quad C^2H + Az = C^2HAz,$$

établit une relation frappante entre le cyanogène et l'acétylène, ces deux corps étant envisagés comme des radicaux composés véritables.

11. Quoi qu'il en soit, la généralité de la Science trouve une nouvelle confirmation dans les expériences que je viens d'exposer. Les analogies classiques du cyanogène

avec les corps halogènes reposaient surtout jusqu'à présent sur les formules de leurs composés, plutôt que sur les méthodes employées pour former ceux-ci. On ne comprenait pas, par exemple, pourquoi l'acide cyanhydrique et les cyanures métalliques, corps produits en théorie avec dégagement de chaleur, comme les chlorures et l'acide chlorhydrique, ne pouvaient point cependant être obtenus de la même manière par synthèse directe. Les faits que je viens de présenter montrent que, non seulement les formules sont les mêmes, mais aussi la génération effective ; la diversité se trouvant réduite au détail des conditions de préparation.

DIVERSES DONNÉES THERMOCHIMIQUES;

Par M. BERTHELOT.

1. *Formation du diamylène, dans l'état gazeux.* — L'étude de la polymérie est si importante en Chimie, qu'il m'a paru utile de mesurer la chaleur dégagée lorsqu'un corps se change en son polymère, non seulement à l'état liquide, mais à l'état gazeux, qui est plus caractéristique. Dans cette vue, j'ai complété mes données précédentes, relatives à la transformation de l'amylène liquide en diamylène [1], par la mesure de la chaleur de vaporisation du dernier corps. On a pris soin de le préparer en polymérisant par l'acide sulfurique l'amylène pur, afin d'éviter la présence de l'éther amylique, à peu près inévitable lorsqu'on opère avec l'alcool amylique.

Le diamylène obtenu bouillait vers 155°. Sa chaleur spécifique moyenne, entre 130° et 20°, a été trouvée, dans

[1] Ce *Recueil*, 5e série, t. IX, p. 306; 1876.

deux essais, 0,542 et 0,547 : moyenne, 0,545 ; ce qui donne 76,3 pour la chaleur moléculaire.

La chaleur de vaporisation, rapportée à $C^{20}H^{20} = 140^{gr}$, a été trouvée 6,89 et 6,93 : moyenne, 6,91.

La chaleur de transformation de l'amylène liquide ($2C^{10}H^{10}$) en diamylène liquide étant $+11^{Cal},8$, d'après mes essais précédents, et la chaleur de vaporisation de l'amylène pour $C^{10}H^{10}$ étant 5,25 ([1]), on conclut de ces chiffres ([2])

$$2C^{10}H^{10} \text{ gaz} = C^{20}H^{20} \text{ gaz, dégage : } +15^{Cal},4.$$

Ce nombre est de l'ordre de grandeur de ceux qui expriment la chaleur dégagée dans la synthèse des éthers et des alcools gazeux, au moyen des carbures d'hydrogène. Par exemple :

$C^4H^4 + H^2O^2$ gaz $= C^4H^6O^2$ gaz dégage..... $+16,9$;
$C^{10}H^{10} + HCl = C^{10}H^{10}HCl$ gaz dégage...... $+16,9$;
$C^4H^4 + C^4H^4O^4 = C^4H^4(C^4H^4O^4)$ gaz dégage.. $+11,2$;
Etc., etc. ([3]).

2. *Chaleur de fusion de la glycérine.* — J'ai cru utile, pour certaines recherches, de mesurer la chaleur de fusion et la chaleur spécifique de la glycérine. On sait que la glycérine peut être obtenue en gros cristaux, étudiés par M. Henninger et par divers autres observateurs. Ces cristaux fondent vers 17°, comme je l'ai vérifié. La détermination très précise du point de fusion est d'ailleurs difficile, à cause de la surchauffe ou du refroidissement de la matière fondue, laquelle ne communique que très lentement sa température à la portion solide.

La chaleur de fusion a été mesurée à 13°, en dissolvant

([1]) Même *Recueil*, p. 295.

([2]) En négligeant les petites différences introduites par l'inégalité des points d'ébullition.

([3]) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 343.

dans un même poids d'eau un poids donné de glycérine pure : cette substance étant prise d'une part dans l'état liquide (surfondue), d'autre part dans l'état de cristaux complètement solides. La différence des effets obtenus est égale à la chaleur de fusion. Cette méthode offre, sur celle qui est ordinairement suivie, l'avantage d'écarter la correction du réchauffement, l'expérience durant quatre à cinq minutes au plus.

On a trouvé ainsi, pour $C^6H^8O^6 = 92^{gr}$,

$$-3^{Cal},91,$$

valeur considérable, presque triple de la chaleur de fusion de l'eau, mais comparable à celle de divers sels et composés organiques (*Essai de Mécanique chimique*, t. Ier, p. 423).

3. *Chaleur spécifique de la glycérine.* — Cette chaleur spécifique ne peut pas être mesurée avec exactitude par les procédés ordinaires, à cause de la viscosité de la glycérine, qui rend incertain l'établissement de l'équilibre de température entre les diverses portions de la masse liquide et l'eau du calorimètre. Mais on la mesure aisément, en échauffant la glycérine à une température T, bien définie par un thermomètre intérieur, puis en brisant le tube de verre qui la contient dans le calorimètre, de façon à la dissoudre en un très court espace de temps, ce qui supprime toute correction.

La température finale du calorimètre étant t;

La chaleur ainsi cédée au calorimètre est la somme de quatre quantités, savoir :

1° La chaleur cédée par la glycérine, depuis T jusqu'à t;

2° La chaleur cédée par le tube de verre, de T à t;

3° La chaleur cédée par le thermomètre intérieur, de T à t;

4° La chaleur dégagée par la dissolution de la glycérine dans l'eau.

La glycérine étant chauffée à diverses températures, on a trouvé, pour sa chaleur spécifique moyenne :

	Chaleur moléculaire.
Entre 14° et 100° : 0,591........	54,4
Entre 16° et 179° : 0,646........	59,4
Entre 20° et 195° : 0,665........	61,1

soit $47,8 + 0,14\,t$ pour la chaleur spécifique élémentaire, à la température t.

La chaleur spécifique des dissolutions étendues de glycérine est sensiblement plus grande que celle de l'eau et par conséquent que la moyenne de celles de ses deux composants. Pour une solution renfermant 1 centième de glycérine, elle a été trouvée 1,008 environ. Une relation analogue a déjà été observée pour l'alcool ordinaire et pour l'hydrate de chloral; elle contraste avec la relation opposée qui caractérise les solutions aqueuses des sels minéraux.

ACTION DES DISSOLVANTS ORGANIQUES SUR LE SOUFRE ET LES SULFURES MÉTALLIQUES ;

Par M. BERTHELOT.

M. Lawrence Smith, le savant minéralogiste, a bien voulu me communiquer des échantillons des substances hydrocarbonées cristallisées qu'il a extraites de certaines météorites par l'action de l'éther [1]. D'après l'examen que j'en ai fait, et dont il me semble utile de reproduire ici les résultats, cette substance est identique avec une matière que j'ai obtenue moi-même par l'action de l'éther parfaitement pur, tant sur le soufre octaédrique pur que sur les sulfures de fer anhydres. Dans tous les cas, le composé

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IX, p. 280.

renferme, en même temps que le carbone et l'hydrogène, une dose considérable de soufre combiné; indépendamment du soufre pur, qui se sépare d'abord en cristaux pendant l'évaporation. La composition du corps paraît voisine de celle d'un polysulfure, dérivé de l'éther sulfhydrique ou de l'aldéhyde.

Pour obtenir ce composé, il suffit de faire digérer pendant quelque temps, à froid, de l'éther pur avec du soufre pulvérisé, puis d'abandonner la liqueur filtrée à l'évaporation spontanée. Il se sépare d'abord de petits cristaux brillants de soufre octaédrique; puis on voit apparaître de longs cristaux prismatiques, aplatis, d'un aspect tout spécial. Il reste parfois une eau mère incristallisable, renfermant une huile sulfurée.

Les carbures très volatils connus sous le nom d'*éthers de pétrole* fournissent des substances analogues.

L'alcool absolu lui-même en fournit aussi, quoique en moindre quantité.

Ces matières résultent de la réaction chimique du soufre sur le dissolvant hydrocarboné, sans doute avec le concours de l'oxygène de l'air. La réaction qui se manifeste ici est analogue à celle de l'oxygène libre, lequel produit lentement et à froid, avec les carbures d'hydrogène, avec les alcools, avec les éthers, et mieux avec les aldéhydes, diverses substances résineuses, jusqu'ici mal définies.

Non seulement le soufre libre développe ce composé cristallisé, mais les sulfures de fer anhydres lui donnent également naissance, lorsqu'on fait digérer ces corps réduits en poudre avec de l'éther pur, au contact de l'air. C'est ce que j'ai constaté avec les sulfures naturels, tels que le bisulfure de fer et la pyrrhotine, aussi bien qu'avec le protosulfure de fer artificiel, préparé par synthèse directe à la température rouge. Dans cette circonstance, il est clair que l'oxygène de l'air intervient pour s'unir au fer et mettre en liberté le soufre, qui réagit simultanément sur le dissol-

vant hydrocarboné. La formation de la même substance avec la fonte, découverte par M. L. Smith, résulte probablement de la présence d'une trace de sulfure de fer dans la fonte elle-même.

On voit par là que les dissolvants prétendus neutres sont loin d'agir dans tous les cas par simple dissolution sur les corps mis en contact avec eux, sans jamais les altérer chimiquement: on sait quelles réserves judicieuses M. Chevreul n'a jamais cessé de faire sous ce rapport.

Je pense, comme M. L. Smith, que ces résultats sont de nature à inspirer une grande réserve dans toutes conclusions relatives à la préexistence dans les météorites de ces matières hydrocarbonées cristallisables qui sont susceptibles d'en être extraites par les dissolvants organiques, tels que l'éther ou l'alcool.

SUR LES CHANGEMENTS LENTS QUE LE VIN ÉPROUVE PENDANT SA CONSERVATION;

PAR M. BERTHELOT.

1. L'étude des changements lents que les principes organiques éprouvent sous les influences de l'air et de l'eau offre un intérêt tout particulier; mais les expériences sont rares et les observations exceptionnelles. Le vin cependant, liquide si fréquemment employé et conservé dans l'économie domestique, donne lieu à des facilités spéciales, également curieuses pour la théorie et pour les applications. J'ai eu occasion d'examiner à ce point de vue, il y a quelque temps, un vin antique, conservé depuis quinze ou seize siècles [1].

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 413.

Voici des résultats nouveaux, relatifs à des échantillons moins anciens, mais que j'ai pu soumettre à une recherche plus approfondie, en raison de leur quantité et de l'existence de termes de comparaison plus voisins de nous. Je les ai examinés surtout, afin de contrôler mes anciens essais sur l'oxydation lente et les autres modifications progressives des vins, essais publiés il y a seize ans.

2. Il s'agit de bouteilles de Porto qui m'ont été remises il y a quelques années. L'une d'elles renferme du vin fabriqué en 1780, c'est-à-dire il y a 100 ans à peu près ; elle provient de la cave de M. da Costa Lima, propriétaire. L'autre, d'origine analogue, compte aujourd'hui 45 ans environ de fabrication.

Le vin de 100 ans est d'un jaune clair, bien moins foncé que celui de 45 ans ; celui-ci est lui-même moins teinté que le Porto récent. Le goût du vin de 100 ans est sec, un peu amer, moins parfumé et plus dépouillé que celui du vin de 45 ans. Un dépôt abondant de matière colorante, formant une laque insoluble, adhère à la paroi des bouteilles.

J'ai déterminé la densité du vin, la proportion des gaz dissous dans le vin, celle de l'alcool, des acides, des sucres, de la crème de tartre, des matières fixes, etc.

3. *Densités* :

Vin de Porto de 100 ans : densité	0,988	à 10°
» 45 »	0,991	à 10°

4. *Composés fixes :*

Résidu sec (à 100°)	100 ans	3,36 sur 100 parties
	45 ans	5,50 »

Le vin le plus vieux semble avoir perdu davantage ; peut-être par la destruction lente des sucres qu'il contient. Cependant, les doses précédentes ne s'écartent pas beaucoup

des limites observées sur le Porto récent, lesquelles varient de 3,75 à 5,24.

Les bases contenues dans ce résidu sont la potasse, un peu de chaux et une trace de fer.

Les composés organiques fixes sont les sucres, les acides tartrique et analogues, etc.

1° Vin de 100 ans : sucre réducteur, sur 100 parties...	1,25
Après l'action inversive d'un acide minéral.........	1,29

Il n'y a donc pas de sucre de canne en proportion sensible dans un vin aussi vieux.

2° Vin de 45 ans : sucre réducteur..................	3,15
Après l'action inversive.........................	3,68

Il y a donc encore du sucre de canne au bout de 45 ans, mais en petite quantité (0,53). Après 100 ans, ce sucre disparaît à peu près complètement.

Ces résultats confirment la lenteur de la réaction inversive exercée par les acides organiques sur le sucre de canne, lenteur qui n'était pas soupçonnée avant mes recherches, faites il y a une vingtaine d'années, sur l'action inversive de l'acide succinique, et sur le rôle prépondérant et rapide du ferment inversif soluble, que j'ai découvert dans la levûre de bière.

6. *Acides.* — Le titre acide étant calculé comme acide tartrique, j'ai trouvé :

	gr
Vin de 100 ans, par litre.............	5,17
Vin de 45 ans, »	5,46

acidité comprise dans les limites ordinaires de la composition du vin.

D'après la richesse alcoolique qui sera donnée plus loin (16 pour 100 parties en poids) et d'après mes recherches de 1862 sur la formation des éthers, la dose d'acide neu-

tralisé par l'éthérification et estimé comme acide tartrique doit être :

Pour le vin de 100 ans.................. 1,11

répondant à 2,66 d'acide éthyltartrique;

Pour le vin de 45 ans................... 1,17

répondant à 2,83 d'acide éthyltartrique.

Ce qui fait en tout par litre, pour l'acide primitif : 6,28 (vin de 100 ans);

Et 6,73 (vin de 45 ans);

Chiffres qui répondraient au vin récemment fabriqué. Ce vin a donc dû perdre près d'un quart de son acidité, par suite de l'éthérification; les acides éthérés forment le tiers environ du poids total des acides.

7. *Crème de tartre :*

Vin de 100 ans, par litre...............	gr 0,27
Vin de 45 ans, »	0,42

Ces chiffres sont fort inférieurs à la solubilité normale de la crème de tartre pure dans les vins étudiés. En effet, des essais directs, effectués à 12°, ont montré que les deux vins dissolvaient tous deux précisément la même dose de crème de tartre pure (par agitation prolongée) soit : pour 1^{lit}, $1^{gr},01$.

Ce résultat me paraît dû à la précipitation du bitartrate contenu originairement dans les vins, mais qui se sépare en demeurant uni avec la matière colorante suroxydée, à l'état d'une laque presque insoluble, composé dont la solubilité est bien moindre que celle du bitartrate de potasse pur. J'avais insisté sur ce fait, il y a seize ans : les résultats actuels le confirment de nouveau.

Comme contrôle, j'ai traité par l'eau bouillante les dépôts formés dans les bouteilles, après les avoir détachés des parois, et j'en ai extrait, en effet, une dose sensible de

crème de tartre. J'ai vérifié ensuite que les vins renfermaient une certaine dose de potasse, excédante sur celle qui était précipitée par un mélange d'éther et d'alcool sous forme de bitartrate.

8. D'après ces résultats, le résidu fixe des vins examinés offre à peu près la composition suivante, sur 100 parties :

	Vin de 100 ans.	Vin de 45 ans.
Sucre réducteur	1,25	3,15
Sucre de canne	0,04 (?)	0,53
Acides libres non éthérifiés	0,51	0,52
Acides éthérés	0,27	0,28
Bitartrate de potasse	0,03	0,04
	2,10	4,52
Glycérine et matières diverses	1,15	0,98

9. *Alcool.* — Sur 100 volumes :

Vin de 100 ans	$19^{cc},8$	ou 15,9	centièmes en poids.
Vin de 45 ans	$20^{cc},1$	16,1	» »

Ces nombres sont précisément de l'ordre de grandeur de la richesse alcoolique du vin de Porto récent (19 à 23 en volumes); d'où il suit que l'alcool n'éprouve pas de changement notable pendant la conservation de ce vin. On peut préciser davantage, en observant que la dose d'alcool éthérifié s'élève :

Dans le vin de 100 ans, à $0^{gr},7$; ce qui fait en tout 16,6 à l'origine.

Dans le vin de 45 ans, à $0^{gr},9$; ce qui fait en tout 17,0 à l'origine.

L'alcool obtenu à la distillation offre une odeur de fruit toute spéciale.

10. *Gaz du vin.* — J'ai extrait ces gaz avec la pompe à mercure.

Un litre du vin de 45 ans renfermait $44^{cc},7$, formés de

$12^{cc},4$ d'oxygène et $32^{cc},3$ d'azote, sans acide carbonique.

Ces chiffres répondent précisément à la saturation normale du vin employé par les gaz de l'air. En effet, ayant agité le résidu de la distillation avec de l'air, dans un grand flacon, à 12°, j'en ai retiré ensuite $44^{cc},9$, renfermant $12^{cc},3$ d'oxygène et $32^{cc},6$ d'azote.

Tous ces nombres sont fort supérieurs à ceux qui résultent de la solubilité des gaz de l'air dans l'eau pure à 12°, soit pour un litre

$$18^{cc},5\ (6^{cc},2 \text{ oxygène} + 12^{cc},3 \text{ azote});$$

mais ils sont moindres que ceux qui résultent de la solubilité des gaz de l'air dans l'alcool : soit, d'après les nombres de Bunsen,

$$57^{cc},1 \text{ d'oyygène} + 96^{cc},6 \text{ d'azote}.$$

Le volume total des gaz de l'air dissous par 800 volumes d'eau et 200 volumes d'alcool, agissant séparément, serait $44^{cc},5$; c'est-à-dire sensiblement le même que pour le vin analysé. Mais l'oxygène s'élèverait à $16^{cc},4$ au lieu de $12^{cc},3$; l'azote étant $28^{cc},1$ au lieu de $32^{cc},6$. Je n'insiste pas sur ce rapprochement.

Au contraire, je remarque que le vin de Porto ancien est saturé d'oxygène et contraste par là avec les vins de Bourgogne récents, lesquels n'en renferment pas trace en dissolution; ainsi que je l'ai établi en 1863 par mes expériences, les premières qui aient porté à la connaissance des savants, par une publication imprimée, ce fait remarquable de l'absence de l'oxygène dans le vin récent. Les vins de Bourgogne renferment, d'autre part, de l'acide carbonique, qui a disparu dans les vieux vins de Porto, par suite de sa diffusion dans l'atmosphère. Si le vieux vin de Porto renferme de l'oxygène, et à la dose qui répond à une solubilité normale, c'est en partie à cause de la constitution spéciale des vins chauds du Midi; mais c'est surtout à cause

de la longue durée de sa conservation, laquelle a permis à l'action de l'oxygène sur les matières oxydables du vin de se ralentir outre mesure, et jusqu'à un degré tel, que l'oxygène pris par les oxydations a été remplacé à mesure par celui de l'atmosphère. Cependant les changements nouveaux, attestés par la différence qui existe entre le vin de 45 ans et le vin de 100 ans, montrent que la réaction de l'oxygène n'était pas encore épuisée dans le premier liquide.

SUR L'OXYDATION GALVANIQUE DE L'OR;

PAR M. BERTHELOT.

Grotthuss, dans ses expériences classiques sur la décomposition de l'eau par la pile galvanique [1], remarqua la dissolution d'un fil d'or, employé comme pôle positif, dans l'acide sulfurique traversé par le courant. Ce fait intéressant m'a été signalé par notre vénéré doyen, M. Chevreul, qui me demanda si un tel effet ne serait pas dû à la formation de l'acide persulfurique. C'est pour répondre à sa question que j'ai fait les expériences suivantes.

J'ai d'abord reproduit l'expérience de Grotthuss, qui est fort exacte. L'acide sulfurique (au dixième) jaunit et dissout rapidement le fil d'or : l'or dissous peut être accusé facilement au moyen du chlorure stanneux. Une partie se reprécipite sur le pôle négatif.

L'acide nitrique, dans les mêmes conditions, attaque également l'or et se remplit d'un précipité violacé (or ou oxyde aureux?) qui demeure en suspension.

L'acide phosphorique étendu, au contraire, n'attaque

---

(1) *Annales de Chimie*, t. LVIII, p. 60.

pas l'or d'une manière appréciable, même sous l'influence du courant galvanique. La potasse n'agit pas davantage.

L'attaque de l'or par les acides sulfurique et azotique n'est pas due à l'ozone, car l'oxygène chargé d'ozone demeure sans action sur l'or en présence de l'eau, soit pure, soit chargée d'acide sulfurique ou azotique.

L'acide persulfurique (préparé par électrolyse) n'attaque pas non plus l'or, même lorsqu'il renferme en surplus quelque dose d'eau oxygénée.

Il résulte de ces observations que l'attaque de l'or se produit seulement sous l'influence du courant galvanique et au contact de l'électrode et du liquide électrolysé.

DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE SÉLÉNHYDRIQUE PAR LE MERCURE;

PAR M. BERTHELOT.

J'ai observé que le gaz sélénhydrique, conservé dans des flacons à la température ordinaire, pendant quelques années, au contact du mercure, se décompose en grande partie, en vertu d'une action lente, avec formation de séléniure de mercure.

L'action n'est pas complète, même au bout de trois années, sans doute à cause de l'imperfection du contact et de la pellicule formée par le séléniure à la surface du mercure :

$$HSe + Hg^2 = Hg^2Se + H.$$

Cette réaction n'a pas lieu d'une manière appréciable, dans les mêmes conditions, entre le mercure et l'hydrogène sulfuré; substances qui réagissent cependant très nettement vers 550°, d'après mes expériences.

La différence qui existe ici entre les deux hydracides est due vraisemblablement à la différence de leurs chaleurs de formation : le gaz hydrogène sulfuré étant formé, depuis ses éléments, H + S solide, avec dégagement de chaleur : + 2,3 ; tandis que le gaz sélénhydrique est formé avec absorption de chaleur :

$$\text{H} + \text{Se} = \text{HSe absorbe } -2,7.$$

La décomposition de ce dernier gaz par un métal, toutes choses égales d'ailleurs, doit donc être plus facile que celle de l'acide sulfhydrique ([1]).

C'est précisément la même relation qui existe entre le gaz chlorhydrique, décomposable par le mercure à une haute température seulement, et le gaz bromhydrique, décomposable lentement à froid par le même métal : la chaleur dégagée par la formation du gaz bromhydrique depuis ses éléments gazeux (+ 13,5) étant aussi fort inférieure à la chaleur de formation du gaz chlorhydrique (+ 22,0).

Dans tous les cas de ce genre, les corps décomposés étant analogues et supposés comparables les uns aux autres, leur décomposition est d'autant plus facile qu'ils ont dégagé moins de chaleur dans leur formation initiale.

FORMES VIBRATOIRES DES BULLES DE LIQUIDE GLYCÉRIQUE;

PAR M. C. DECHARME.

Une bulle de liquide glycérique soufflée directement sur une plaque ou posée par l'intermédiaire d'un support sur une lame ou sur une tige vibrante en suit toutes les oscillations en les amplifiant et laisse voir, quand les conditions sont favorables, des nœuds et des fuseaux nettement

---

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 456.

dessinés (comme ceux des cordes dans l'expérience de Melde), dont le nombre varie avec la vitesse de vibration et le diamètre de la bulle.

Je me suis proposé de déterminer les relations générales qui pouvaient exister entre les éléments de ce phénomène.

Dans mes expériences, j'ai employé des lames ou tiges différentes par leur nature (métal, bois, baleine), leurs dimensions et leur rigidité. Je ne citerai avec détails que les résultats obtenus au moyen d'une lame d'acier de $0^m,25$ de longueur sur $0^m,009$ de largeur et $0^m,0014$ d'épaisseur. Cette lame portait une division en centimètres et millimètres, et pouvait être fixée horizontalement en un point quelconque de sa longueur, au moyen d'une vis de pression, sur un pied très lourd.

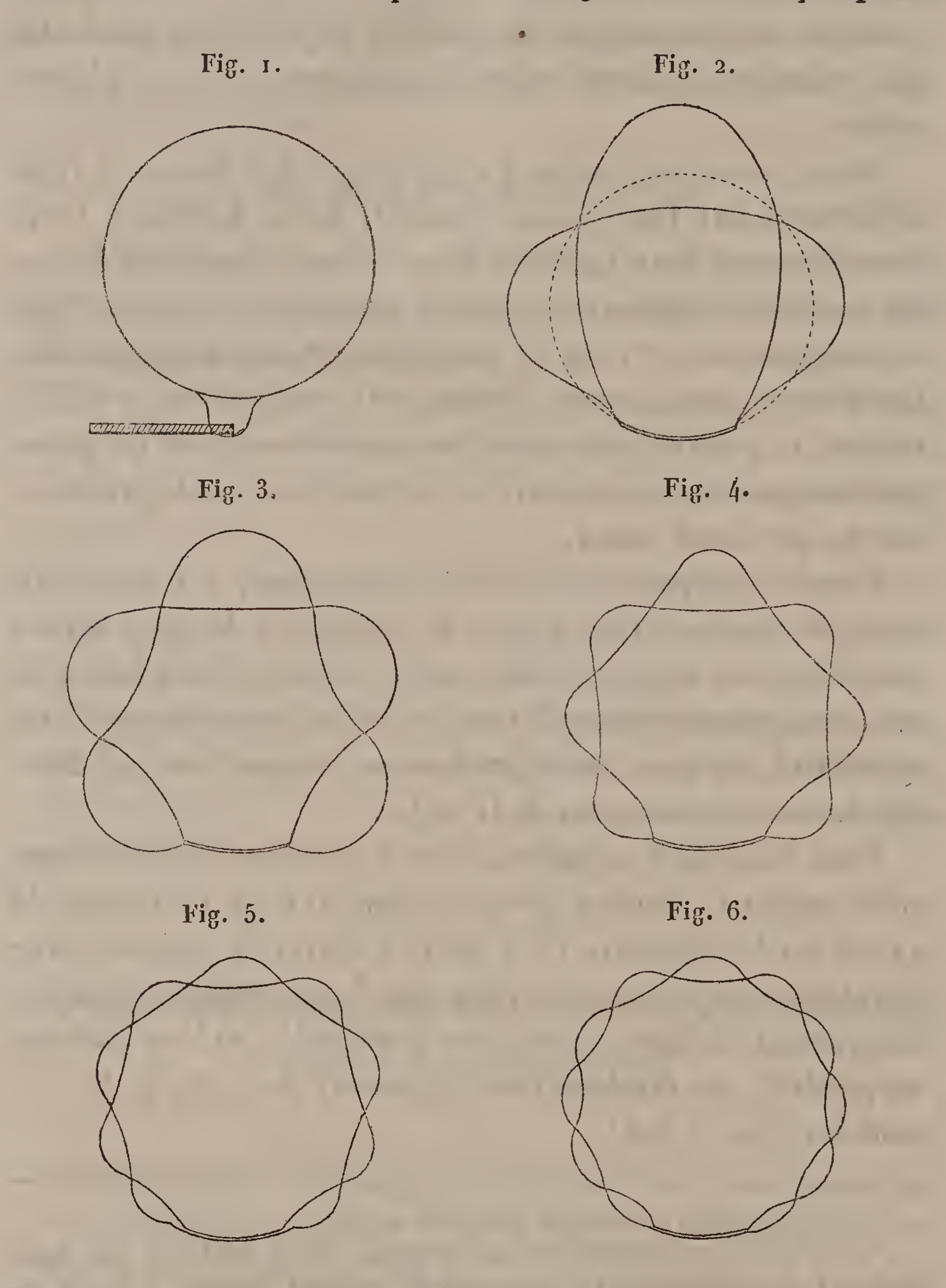
Comme support de la bulle glycérique, un très petit verre de montre ayant $0^m,02$ de diamètre, le plus mince possible, était collé à la cire molle au bout de la lame, de manière que son centre fût sur la verticale passant par cette extrémité, origine de la graduation, disposition qui facilite la mesure du rayon de la bulle.

Pour faire une expérience, on souffle une bulle sur son petit support, disposé horizontalement; on en mesure le rayon ou le diamètre (¹); on fait vibrer la tige soit avec l'archet, soit (ce qui est plus simple et suffisant) en lui imprimant de légers chocs avec le doigt (²), et l'on obtient, en général, un système assez apparent de 2, 3, 4, 5, ... nodales (*fig.* 1 à 6).

(¹) *Voir* les Notes à la fin du Mémoire, p. 427.

(²) On peut aussi provoquer les vibrations d'une bulle, et par suite produire des nodales, en la plaçant sur un support extérieur à la tige vibrante. Pour cela, on adapte à l'extrémité de celle-ci une plaque de clinquant, de fer-blanc ou un morceau de carton de quelques centimètres carrés. En faisant vibrer la tige dans le voisinage de la bulle, celle-ci suit, en les amplifiant, toutes les oscillations de la petite plaque à la distance de plusieurs centimètres.

On fait varier la longueur de la portion vibrante de la tige jusqu'à ce qu'on ait mis en parfaite évidence les fuseaux et les nœuds, ou plutôt les lignes nodales qui par-



tagent la sphère en zones courbes comme des demi-surfaces de tores. Il ne reste plus qu'à lire la longueur de tige vibrante qui correspond au diamètre de la bulle.

Avant d'aller plus loin, je dois faire une remarque sur

la difficulté d'appréciation de cette longueur, par suite des transformations successives qu'éprouve une même bulle pour des variations assez étendues de la portion vibrante de la tige, transformations qui montrent comment la bulle tend à s'accommoder à la vitesse de vibration du moteur; d'où il résulte qu'un système de nodales peut se manifester d'une manière assez apparente pour des longueurs de tige présentant des différences de plusieurs centimètres, notamment pour les systèmes de deux, trois et même quatre nodales. Mais, parmi toutes ces longueurs, il en est une pour laquelle la bulle vibre à l'unisson parfait avec la tige: c'est évidemment celle qu'il convient de prendre. On la reconnaîtra à ce caractère qu'il suffit alors du plus léger choc et même d'un simple attouchement de la tige pour faire apparaître les nodales d'une manière très nette (*fig.* 3 et 4), tandis que pour des longueurs un peu différentes la bulle reste insensible à ces faibles excitations. C'est surtout lorsqu'elle est sur le point de s'éteindre (moment où sa minceur est extrême) que sa sensibilité est arrivée à son maximum, que ses formes s'exaltent et montrent, pour de très faibles chocs, des fuseaux véritablement exagérés par leur grandeur et surtout par leur courbure, notamment au sommet. Quand le premier effet se produit, on a trouvé ce qu'on peut appeler *la position sensible* de la bulle, et par suite la véritable longueur de tige correspondant au système de nodales sur lequel on opère.

Reprenons maintenant la suite de nos expériences. On réalise, pour un même système de nodales, une série d'opérations analogues à celle citée plus haut en faisant varier le diamètre des bulles. On opère de la même manière pour les autres systèmes.

C'est ainsi qu'avec un certain nombre de ces valeurs corrélatives un premier Tableau contenant les résultats approximatifs a pu être fait.

Prenant ensuite les chiffres relatifs à un même système de nodales, j'ai voulu, pour corriger les erreurs inévitables d'observation, en construire la courbe à l'aide de coordonnées rectangulaires. Il s'est trouvé que cette courbe n'était qu'*une droite passant par l'origine*. En répétant la construction pour chaque système de nodales, j'ai obtenu autant de droites concourantes à l'origine des coordonnées. La relation fondamentale était trouvée : il devenait évident qu'avec une même tige et *pour un même système de nodales le rapport du diamètre de la bulle à la longueur correspondante de tige vibrante était constant*.

Pour trouver les autres relations, il fallait fixer d'une manière précise la position de chacune de ces lignes concourantes en corrigeant par une seconde construction graphique les petites erreurs inévitables de la première. A cet effet, j'ai pris les diamètres des bulles correspondant à une même longueur de tige (celle de $0^{m},15$) et je les ai portés comme ordonnées sur des droites à abscisses équidistantes, ayant les mêmes numéros d'ordre que les systèmes de nodales correspondants (*fig. a*). J'ai trouvé encore, avec les points ainsi déterminés, *une droite* AO *passant par l'origine des coordonnées*. Cette ligne, coupant toutes les ordonnées de cette seconde construction, a fourni des chiffres plus exacts que les précédents. C'est avec ceux-ci que le premier tracé a été rectifié et définitivement adopté [1] (*fig. a*).

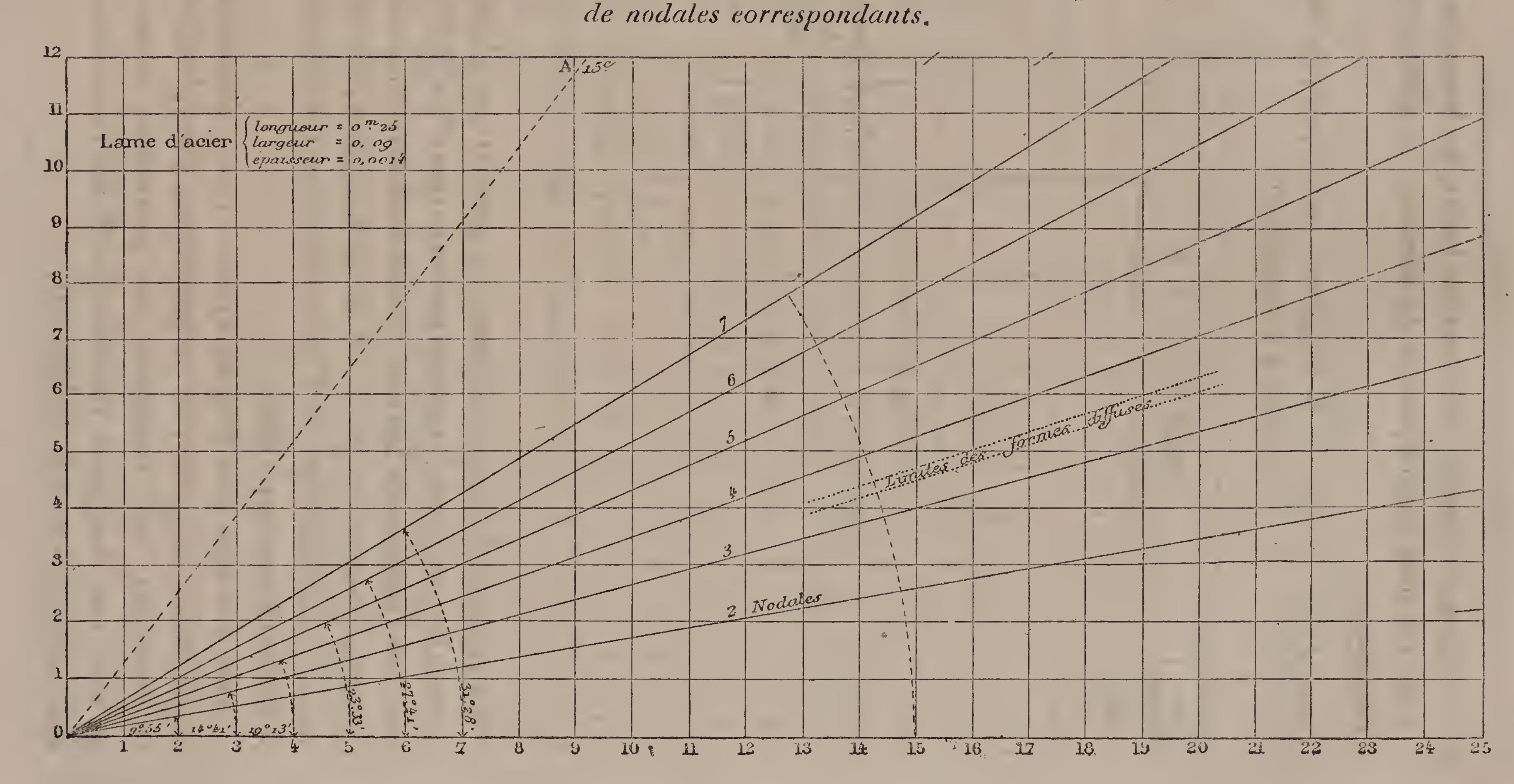
Le Tableau I suivant en contient les résultats numériques.

---

[1] En continuant la construction, on obtiendrait sans nouvelles expériences, et par une sorte d'extrapolation, les éléments (diamètres des bulles et longueurs de tige) correspondant à autant de systèmes de nodales que l'on voudrait.

Fig. *a.*

Relations entre les diamètres des bulles, les longueurs de la lame vibrante qui les porte et les nombres de nodales correspondants.



I. — *Relations entre les diamètres des bulles, les longueurs de la lame vibrante qui les porte et les nombres de nodales correspondants.*

(Lame d'acier de $0^{m},25$ de longueur, sur $0^{m},009$ de largeur et $0^{m},0014$ d'épaisseur.)

DIAMÈTRES des bulles. *d.*	NOMBRES DE NODALES. N.						
	2	3	4	5	6	7	
.....	.....	.....	....	.....	....	....	
$\overset{c}{3}$....	$\overset{c}{17,14}$	$\overset{c}{11,42}$	$\overset{c}{8,57}$	//	//	//	
4....	22,85	15,23	11,43	$\overset{c}{19,14}$	//	//	
5....	//	19,04	14,28	11,43	$\overset{c}{9,52}$	//	
6....	//	22,85	17,14	13,71	11,43	$\overset{c}{9,79}$	
7....	//	//	20,00	16,00	13,33	11,43	Longueurs de tige vibrante. *l.*
8....	//	//	22,85	18,28	15,24	13,06	
9....	//	//	//	20,57	17,14	14,69	
10....	//	//	//	22,85	19,04	16,32	
11....	//	//	//	//	20,94	17,95	
12....	//	//	//	//	22,85	19,58	

La rigidité de la tige vibrante ne permet pas d'observer de nodales avec une longueur moindre que $0^{m},058$. D'autre part, les systèmes de huit et de neuf nodales, étant très peu distincts avec cette tige de $0^{m},25$ de longueur, ont dû être omis. Il en résulte que le Tableau des résultats numériques se trouve beaucoup réduit.

Avec une tige plus longue, ayant $0^{m},40$, j'ai fait d'autres expériences comparatives et poussé un peu plus loin les observations, qui cependant ne pouvaient commencer qu'avec une longueur vibrante de $0^{m},12$. Les résultats en sont consignés dans le Tableau II.

II. — *Relations entre les diamètres des bulles, les longueurs de la lame vibrante qui les porte et les nombres de nodales correspondants.*

(Lame de tôle de $0^{m},40$ de longueur sur $0^{m},016$ de largeur et $0^{m},002$ d'épaisseur.)

DIAMÈTRES des bulles. *d*.	NOMBRES DE NODALES. N.								
	2	3	4	5	6	7	8	9	
....	.....	.....	....	.....	.....	.....	....	....	
3^{c}........	18^{c},86	12^{c},57	9^{c},43	//	//	//	//	//	
4........	25,14	16,76	12,57	10^{c},06	//	//	//	//	
5........	31,44	20,96	15,72	12,57	10^{c},48	//	//	//	
6........	37,72	25,15	18,86	15,09	12,57	10^{c},77	9^{c},43	//	Longueurs de tige vibrante *l*.
7........	//	29,33	22,00	17,60	14,66	12,57	11,00	9^{c},77	
8........	//	33,95	25,15	20,12	16,77	14,36	12,57	11,17	
9........	//	37,72	26,86	22,63	18,86	16,16	13,43	12,57	
10........	//	//	31,44	25,14	20,94	17,96	15,71	13,96	
11........	//	//	34,57	27,66	23,04	19,72	17,28	15,36	
12........	//	//	37,72	30,18	25,14	21,54	18,86	16,76	

Maintenant, faisant abstraction des constructions graphiques qui ont servi en quelque sorte d'échafaudage, considérons les résultats numériques qu'elles ont fournis.

En comparant les nombres d'une même colonne verticale dans l'un ou l'autre des Tableaux I et II, on reconnaît immédiatement la relation suivante (déjà constatée par le fait des droites concourantes à l'origine) :

Première loi. — *Pour un même nombre* N *de nodales, les diamètres des bulles sont proportionnels aux longueurs de tige vibrante;* ou, N étant constant,

$$(1) \qquad \frac{d}{d'} = \frac{l}{l'},$$

relation qui peut être énoncée autrement. On sait en effet, d'après une loi connue relative aux vibrations des lames, que pour des longueurs différentes d'une même lame les nombres de vibrations sont inversement proportionnels aux carrés des longueurs, c'est-à-dire qu'on a

$$(\alpha) \qquad \frac{n}{n'} = \frac{l'^2}{l^2}.$$

Or, dans les conditions de l'expérience, la bulle accomplit le même nombre de vibrations que la lame; cette équation, comparée à la première, donne

$$(1\ bis) \qquad \frac{d}{d'} = \frac{\sqrt{n'}}{\sqrt{n}} \quad \text{ou} \quad \frac{d^2}{d'^2} = \frac{n'}{n},$$

ce qui signifie que, dans ce cas, *les carrés des diamètres des bulles sont inversement proportionnels aux nombres de vibrations.*

Nota. — Quant à la surcharge du petit support de la bulle (dont le poids total était ici d'environ 2^{gr}), elle n'a d'autre effet que de diminuer la vitesse de vibration de la tige; mais elle ne change pas d'une manière sensible les rapports entre les éléments de la question, comme je l'ai

vérifié expérimentalement en faisant varier ce poids additionnel; l'inclinaison générale des droites concourantes est seule modifiée.

Si dans le même Tableau I ou II on compare entre eux les nombres d'une même ligne horizontale, on reconnaît que :

SECONDE LOI. — *Pour un même diamètre de bulle, les nombres de nodales sont inversement proportionnels aux longueurs de tige vibrante;* ou, d étant constant,

$$\frac{N}{N'} = \frac{l'}{l}, \tag{2}$$

et par suite, d'après la relation (α),

$$\frac{N^2}{N'^2} = \frac{n}{n'}, \tag{2 bis}$$

c'est-à-dire que, *pour un même diamètre de bulle, les carrés des nodales sont proportionnels aux nombres de vibrations de la lame.*

Les Tableaux ci-après A et B sont destinés surtout à montrer, par les calculs effectués, l'exactitude des égalités

$$\frac{d}{d'} = \frac{l}{l'} \quad \text{(première loi)},$$

$$\frac{N}{N'} = \frac{l'}{l} \quad \text{(seconde loi)}.$$

La représentation graphique du phénomène étudié a fourni un autre Tableau numérique III.

A. *Vérification de la première loi : identité des rapports* $\frac{d}{d'}$ *et* $\frac{l}{l'}$.

DIAMÈTRES des bulles, d.	RAPPORTS des diamètres $\frac{d}{d'}$.	NOMBRES DE NODALES N.						
		2	3	4	5	6	7	Rapports des longueurs de tige vibrante $\frac{l}{l'}$ (N const.).
c 3......	$\frac{3}{4}=0,7500$	$\frac{17,14}{22,85}=0,7501$	$\frac{11,42}{15,23}=0,750$	$\frac{8,57}{11,42}=0,750$	//	//	//	
4......	$\frac{4}{5}=0,8000$	//	$\frac{15,23}{19,04}=0,800$	$\frac{11,43}{14,28}=0,799$	$\frac{9,14}{11,43}=0,7996$	//	//	
5......	$\frac{5}{6}=0,8333$	//	$\frac{19,04}{22,85}=0,833$	$\frac{14,28}{17,14}=0,833$	$\frac{11,43}{13,71}=0,8333$	$\frac{9,52}{11,43}=0,833$	//	
6......	$\frac{6}{7}=0,8571$	//	//	$\frac{17,14}{20,00}=0,857$	$\frac{13,71}{16,00}=0,8568$	$\frac{11,43}{13,33}=0,857$	$\frac{9,79}{11,43}=0,8565$	
7......	$\frac{7}{8}=0,8750$	//	//	$\frac{20,00}{22,85}=0,875$	$\frac{16,00}{18,28}=0,8754$	$\frac{13,33}{15,24}=0,875$	$\frac{11,43}{13,06}=0,8751$	
8......	$\frac{8}{9}=0,8888$	//	//	//	$\frac{18,28}{20,57}=0,8886$	$\frac{15,24}{17,14}=0,888$	$\frac{13,06}{14,69}=0,8890$	
9......	$\frac{9}{10}=0,9000$	//	//	//	$\frac{20,57}{22,85}=0,8991$	$\frac{17,14}{19,04}=0,899$	$\frac{14,69}{16,32}=0,8900$	
10......	$\frac{10}{11}=0,9090$	//	//	//	//	$\frac{19,04}{20,94}=0,909$	$\frac{16,32}{17,95}=0,9091$	
11......	$\frac{11}{12}=0,9166$	//	//	//	//	$\frac{20,94}{22,85}=0,916$	$\frac{17,95}{19,58}=0,9162$	

B. *Vérification de la deuxième loi :* $\frac{N}{N'} = \frac{l'}{l}$.

DIAMÈTRES des bulles. d.	RAPPORTS DES NOMBRES DE NODALES. N. (Rapports des longueurs de tige vibrante : $\frac{l}{l'}$ (d const.).)				
	$\frac{N_3}{N_2} = \frac{3}{2} = 1,500$.	$\frac{N_4}{N_3} = \frac{4}{3} = 1,333$.	$\frac{N_5}{N_4} = \frac{5}{4} = 1,250$.	$\frac{N_6}{N_5} = \frac{6}{5} = 1,200$.	$\frac{N_7}{N_6} = \frac{7}{6} = 1,166$.
3^c.....	$\frac{17,14}{11,42} = 1,500$	$\frac{11,42}{8,57} = 1,333$	//	//	//
4.....	$\frac{22,85}{15,23} = 1,500$	$\frac{15,23}{11,43} = 1,332$	$\frac{11,43}{9,14} = 1,250$	//	//
5.....	//	$\frac{19,04}{14,28} = 1,333$	$\frac{14,28}{11,43} = 1,249$	$\frac{11,43}{9,52} = 1,200$	//
6.....	//	$\frac{22,85}{17,14} = 1,333$	$\frac{17,14}{13,71} = 1,250$	$\frac{13,71}{11,43} = 1,199$	$\frac{11,43}{9,79} = 1,167$
7.....	//	//	$\frac{20,00}{16,00} = 1,250$	$\frac{16,00}{13,33} = 1,200$	$\frac{13,33}{11,43} = 1,166$
8.....	//	//	$\frac{22,85}{18,28} = 1,250$	$\frac{18,28}{15,24} = 1,199$	$\frac{15,24}{13,06} = 1,166$
9.....	//	//	//	$\frac{20,57}{17,14} = 1,200$	$\frac{17,14}{14,69} = 1,167$
10.....	//	//	//	$\frac{22,85}{19,04} = 1,200$	$\frac{19,04}{16,32} = 1,166$
11.....	//	//	//	//	$\frac{20,94}{17,95} = 1,166$
12.....	//	//	//	//	$\frac{22,85}{19,58} = 1,166$

III. — *Relations entre les longueurs de tige vibrante, les diamètres des bulles et les nombres de nodales correspondants.*

LONGUEURS de tige vibrante *l*.	NOMBRES DE NODALES N.						
	2	3	4	5	6	7	
......	....	....	....	....	....	....	
9.....	″	″	$3^{\text{c}},15$	$3^{\text{c}},94$	$4^{\text{c}},72$	$5^{\text{c}},51$	
10.....	″	″	3,50	4,37	5,25	6,12	
11.....	″	″	3,85	4,81	5,77	6,74	
12.....	″	$3^{\text{c}},15$	4,20	5,25	6,30	7,35	
13.....	″	3,41	4,55	5,69	6,82	7,96	
14.....	″	3,67	4,90	6,12	7,35	8,57	
15.....	″	3,94	5,25	6,56	7,87	9,19	
16.....	″	4,20	5,60	7,00	8,40	9,80	Diamètres des bulles *d*.
17.....	″	4,46	5,95	7,44	8,92	10,41	
18.....	$3^{\text{c}},15$	4,72	6,30	7,87	9,45	11,02	
19.....	3,32	4,99	6,65	8,31	9,97	11,64	
20.....	3,50	5,25	7,00	8,75	10,50	12,25	
21.....	3,67	5,51	7,35	9,19	11,02	″	
22.....	3,85	5,77	7,70	9,62	11,55	″	
23.....	4,02	6,04	8,05	10,06	12,07	″	
24.....	4,20	6,30	8,40	10,50	″	″	
25.....	4,37	6,56	8,75	10,94	″	″	

Ce Tableau permet de formuler la loi suivante :

TROISIÈME LOI. — *Pour une même longueur de tige vibrante, les nombres de nodales sont proportionnels aux diamètres des bulles ;* ou, *l* étant constant :

$$\frac{N}{N'} = \frac{d}{d'}. \tag{3}$$

Nous pouvons maintenant réunir ces trois relations pour n'en faire qu'une formule générale, qui s'écrira, d'après la notation précédemment employée,

(4) $$\frac{N}{N'} = \frac{dl'}{d'l} \quad \text{ou} \quad \frac{d}{d'} = \frac{Nl}{N'l'},$$

que l'on pourra énoncer ainsi :

Le rapport des diamètres des bulles est égal au produit du rapport des nodales par celui des longueurs de tige correspondantes.

On vérifie aisément l'exactitude de cette loi en remplaçant les lettres par des valeurs correspondantes prises dans le Tableau I.

Nota. — Des relations (1) et (2) on n'est pas en droit de conclure la troisième (3), car ces formules ont été établies pour des cas particuliers, en supposant successivement N constant, puis d constant. Si l'on combinait (1) et (2), on en tirerait

$$\frac{d}{d'} = \frac{N'}{N},$$

qui est l'inverse de la relation (3) que donne la formule générale (4) en y faisant $l = l'$, ce que montre d'ailleurs à première vue le tracé graphique (*fig. a*) comme aussi le Tableau I.

La formule (4) peut s'écrire de la manière suivante, en tenant compte de la relation (2):

$$\frac{\sqrt{n}}{\sqrt{n'}} = \frac{d'N}{dN'}$$

ou

$$\frac{n}{n'} = \frac{d'^2N^2}{d^2N'^2},$$

ou, plus symétriquement,

(5) $$\frac{d^2n}{N^2} = \frac{d'^2n^2}{N'^2}.$$

Cette même formule générale (4) peut être simplifiée, en établissant la relation, non plus entre les rapports des éléments du phénomène, mais entre les quantités elles-mêmes. Il suffit pour cela de poser

(6) $$d = \text{N}l\text{C},$$

C étant une constante dépendant de la nature et de l'épaisseur de la lame. Cette constante peut être facilement déterminée par l'expérience dans chaque cas particulier. Posons donc

$$\text{C} = \frac{d}{\text{N}l}$$

et remplaçons les lettres par les nombres correspondant à une même expérience (Tableau I) et nous trouverons, après avoir fait cette substitution, pour les diverses valeurs de ce Tableau, la moyenne générale

$$\text{C} = 0{,}0875.$$

Nous avons donc, pour la lame d'acier employée dans nos expériences, la formule finale

(7) $$d = 0{,}0875\,\text{N}l,$$

relation simple qui permet d'obtenir facilement l'une des trois quantités d, N, l quand on connaît les deux autres.

Les lois précédentes comprennent toutes les circonstances du phénomène qui nous occupe. Les autres conséquences que l'on peut déduire des Tableaux numériques d'expériences sont accessoires. J'en indiquerai cependant quelques-unes très simples que je ne voudrais point passer sous silence. Ainsi, dans le Tableau I (et mieux dans le Tableau I *bis* dont il va être question), on peut remarquer :

1° Que *les différences entre deux nombres consécutifs d'une même colonne* (*c'est-à-dire pour un même système*) *sont constantes* [1] ;

---

[1] En d'autres termes, *pour un même système de nodales, si les dia-*

2° Que *le produit de chacune de ces différences par le nombre de nodales correspondant est lui-même constant et égal à* $11,428571 = \frac{80}{7}$.

Mais, pour que ces vérifications se fassent exactement et surtout pour obtenir le chiffre qui précède, il convient auparavant de compléter le Tableau I, c'est-à-dire de calculer comme je l'ai fait, en se basant sur les premières lois établies, les quatre décimales de chacun des nombres qui le composent, en prenant pour point de départ de ce calcul les résultats des expériences les plus sûres, dans diverses colonnes.

Cette observation s'appliquera également au Tableau III, sur lequel il va être fait des remarques analogues. Ces Tableaux complétés sont les suivants (I *bis* et III *bis*).

Les nombres qu'ils contiennent coïncident parfaitement avec ceux que les expériences de vérification nous ont fournis.

---

mètres des bulles croissent en progression arithmétique, les longueurs de tige correspondantes croissent aussi en progression arithmétique, ce qui est d'ailleurs évident d'après le tracé graphique (*fig. a*).

I *bis*. — *Relations entre les diamètres des bulles, les longueurs de la tige vibrante qui les porte et les nombres de nodales correspondants.*

(Lame d'acier de $0^m,25$ de longueur sur $0^m,009$ de largeur et $0^m,0014$ d'épaisseur.)

DIAMÈTRES des bulles *d*.	NOMBRES DE NODALES N. 2	3	4	5	6	7	
....	....	....	......	......	......	......	
^{c}3...........	^{c}17,1428	^{c}11,4285	^{c}8,5714	^{c}〃	〃	〃	Longueurs de tige vibrante *l*.
4..........	22,8571	15,2383	11,4285	9,1428	^{c}〃	〃	
5..........	〃	19,0476	14,2859	11,4285	9,5238	^{c}〃	
6..........	〃	22,8571	17,1429	13,7143	11,4285	9,7959	
7..........	〃	〃	20,0000	16,0000	13,3333	11,4286	
8..........	〃	〃	22,8571	18,2856	15,2380	13,0611	
9..........	〃	〃	〃	20,5714	17,1427	14,1938	
10..........	〃	〃	〃	22,8571	19,0476	16,3264	
11..........	〃	〃	〃	〃	20,9523	17,9591	
12..........	〃	〃	〃	〃	22,8571	19,5918	
Différence D..	$D_2 = 5,7143$	$D_3 = 3,80953$	$D_4 = 2,85714$	$D_5 = 2,285717$	$D_6 = 1,90475$	$D_6 = 1,63266$	Moyenne :
Produit DN...	11,4286	11,42859	11,42856	11,42858	11,42850	11,42862	$11,428571 = \frac{80}{7}$.

III *bis.* — *Relations entre les longueurs de tige vibrante, les diamètres des bulles et les nombres de nodales correspondants.*

LONGUEURS de tige vibrante l.	NOMBRES DE NODALES N. 2	3	4	5	6	7		DIFFÉRENCES Δ.	$\Delta_n - \Delta_{n-1}$
....	.....	......	....	......	.....	......		....	
c			c	c	c	c			
9........	〃	〃	3,15	3,9375	4,725	5,5125		$\Delta_9 = 0,7875$	
10........	〃	〃	3,50	4,3750	5,250	6,1250		$\Delta_{10} = 0,8750$	0,0875
11........	〃	c 〃	3,85	4,8125	5,775	6,7375		$\Delta_{11} = 0,9625$	0,0875
12........	〃	3,1500	4,20	5,2500	6,300	7,3500		$\Delta_{12} = 1,0500$	0,0875
13........	〃	3,4125	4,55	5,6875	6,825	7,9625		$\Delta_{13} = 1,1375$	0,0875
14........	〃	3,6750	4,90	6,1250	7,350	8,5750		$\Delta_{14} = 1,2250$	0,0875
15........	〃	3,9375	4,25	6,5625	7,875	9,1875	Diamètre des bulles *d*.	$\Delta_{15} = 1,3125$	0,0875
16........	〃	4,2000	4,60	7,0000	8,400	9,8000		$\Delta_{16} = 1,4000$	0,0875
17........	c 〃	4,4625	5,95	7,4375	8,925	10,4125		$\Delta_{17} = 1,4875$	0,0875
18........	3,150	4,7250	6,30	7,8750	9,450	11,0250		$\Delta_{18} = 1,5750$	0,0875
19........	3,325	4,9875	6,65	8,3125	9,975	11,6375		$\Delta_{19} = 1,6625$	0,0875
20........	3,500	5,2500	7,00	8,7500	10,500	12,2500		$\Delta_{20} = 1,7500$	0,0875
21........	3,675	5,5125	7,35	9,1875	11,025	〃		$\Delta_{21} = 1,8375$	0,0875
52........	3,850	5,7750	7,70	9,6250	11,550	〃		$\Delta_{22} = 1,9250$	0,0875
23........	4,025	6,0375	8,05	10,0625	12,075	〃		$\Delta_{23} = 2,0125$	0,0875
24........	4,200	6,3000	8,40	10,5000	〃	〃		$\Delta_{24} = 2,1000$	0,0875
25........	4,375	6,5625	8,75	10,9375	〃	〃		$\Delta_{25} = 2,1875$	0,0875
Différences	$D_2 = 0,175$	$D_3 = 0,2625$	$D_4 = 0,35$	$D_5 = 0,4375$	$D_6 = 0,525$	$D_7 = 0,6125$			
$D_n - D_{n-1}$.	0,0875	0,0875	0,0875	0,0875	0,0875				
$\frac{D}{N}$....	0,0875	0,0875	0,0875	0,0875	0,0875	$0,0875 = \frac{7}{80}$.			

D'autre part, le Tableau III conduit à des conséquences analogues ou inverses. Ainsi, on y constate :

1° Que *les différences entre deux nombres consécutifs d'une même colonne sont constantes;*

2° Que *ces différences forment une progression arithmétique dont la raison est* $0,0875 = \frac{7}{80}$;

3° Que *le quotient de chaque différence par le nombre de nodales correspondant est constant et égal aussi à* $0,0875$.

Ces deux derniers résultats peuvent se traduire ainsi :

$$D_n - D_{n-1} = \frac{D_n}{N_n},$$

d'où

$$\frac{D_n}{D_{n-1}} = \frac{N_n}{N_n - 1},$$

et généralement

$$\frac{D_n}{D_m} = \frac{N_n}{N_m},$$

ce qui signifie :

4° Que, *pour des longueurs de tige croissant en progression arithmétique, les différences des diamètres des bulles sont proportionnelles aux nombres de nodales.*

Tous ces résultats peuvent être facilement vérifiés sur le Tableau III *bis*, complété (à quatre décimales) comme il a été dit pour le Tableau I.

Le Tableau III *bis* nous montre en outre qu'en considérant les nombres d'*une même ligne horizontale* on arrive à des conséquences analogues à celles des nos 1 et 2 ci-dessus, à savoir :

5° Que *la différence entre deux nombres consécutifs d'une même ligne horizontale est constante* (*d étant constant*);

6° Et que *les différences relatives aux diverses lignes*

forment une progression arithmétique dont la aison est 0,0875, ce qu'on peut écrire

$$\Delta_m - \Delta_{m-1} = 0{,}0875.$$

Or on avait déjà

$$D_n - D_{n-1} = 0{,}0875;$$

donc

$$\Delta_m - \Delta_{m-1} = D_n - D_{n-1}.$$

En employant les Tableaux I *bis* et III *bis* pour la vérification des lois (1) et (2), l'identité serait parfaite entre les rapports $\frac{d}{d'} = \frac{l}{l'}$ d'une part et $\frac{N}{N'} = \frac{l'}{l}$ de l'autre.

Il résulte des relations qui précèdent que, quand on a trouvé la direction de l'une des droites représentatives d'un système de nodales (celui de 4, par exemple, un des plus faciles à observer), on peut construire tout l'ensemble des lignes relatives à une même tige et dresser les Tableaux numériques correspondants. A la rigueur, il suffirait même pour cela de connaître exactement le diamètre d'une seule bulle, ainsi que la longueur exacte de tige correspondante.

Ainsi, avec le Tableau I ou la construction graphique, et la lame d'acier qui a servi aux expériences, on peut, après avoir évalué le diamètre d'une bulle, dire en quel point il faut serrer la lame pour produire, à coup sûr, tel système de nodales que l'on voudra.

Et réciproquement, étant donnés une longueur déterminée de la lame et le diamètre de la bulle, on peut dire avec certitude quel système de nodales se produira, ou enfin on pourra trouver quel diamètre il faut donner à la bulle pour produire tel système de nodales avec une longueur de tige déterminée.

Si l'on veut avoir la valeur de chacun des angles que font avec la ligne des abscisses les droites correspondant aux systèmes de 2, 3, 4, 5, 6, 7 nodales, angles que nous désignerons respectivement par α_2, α_3, α_4, ..., α_7, on aura, en prenant pour rayon commun $l = 0^m,15$ par exemple, les valeurs numériques suivantes pour la tige d'acier employée dans les expériences (*fig. a*) :

$$\tang \alpha_2 = \frac{2,62}{15}, \quad \text{d'où} \quad \alpha_2 = 9^\circ 55',$$

$$\tang \alpha_3 = \frac{3,93}{15}, \quad \alpha_3 = 14^\circ 41',$$

$$\tang \alpha_4 = \frac{5,23}{15}, \quad \alpha_4 = 19^\circ 13',$$

$$\tang \alpha_5 = \frac{6,54}{15}, \quad \alpha_5 = 23^\circ 33',$$

$$\tang \alpha_6 = \frac{7,87}{15}, \quad \alpha_6 = 27^\circ 41',$$

$$\tang \alpha_7 = \frac{9,18}{15}, \quad \alpha_7 = 31^\circ 28'.$$

En employant des lames ou tiges différentes par leur nature, leurs dimensions ou leur rigidité, on obtient, par une construction analogue, d'autres droites toujours concourantes à l'origine des coordonnées, et faisant avec l'axe des abscisses des angles d'autant plus grands que la lame est plus flexible. Ainsi, avec la lame de tôle de $0^m,002$ d'épaisseur, on a pour les angles extrêmes les valeurs suivantes :

$$\alpha_2 = 9^\circ 5' \quad \text{et} \quad \alpha_7 = 29^\circ 25',$$

tandis que, pour une latte en bois de même épaisseur (employée pour étudier plus facilement les évolutions des bulles et leurs formes limites),

$$\alpha_2 = 17^\circ 45' \quad \text{et} \quad \alpha_7 = 48^\circ.$$

Mais les lois précédemment formulées sont également

applicables à toutes les lames ou tiges et sont par conséquent générales.

Ainsi, quoique les éléments de la question ne soient pas susceptibles de mesures expérimentales bien précises (car il est difficile d'évaluer à moins de $0^m,001$ près le diamètre d'une bulle, et la longueur de tige vibrante la mieux appropriée au mode spontané de division de la bulle), néanmoins, le phénomène est assez simple en lui-même pour que j'aie pu, par les seuls moyens approximatifs précités, trouver les lois qui le régissent.

Il ne sera pas inutile de faire remarquer ici que les lois des formes vibratoires des bulles et celles des lames ou tiges sont corrélatives, et que, par suite, les premières peuvent servir à vérifier les secondes, comme l'expérience de Melde permet de vérifier les lois de vibration des cordes. En un mot, comme on dit en Mécanique, ces effets sont *réversibles*.

Il en est de même des lois des plateaux circulaires vibrants ([1]), comparées à celles des bulles : les *nodales* que présentent les bulles sont en concordance avec les *réseaux* liquides qu'on observe sur les plateaux. Les deux phénomènes peuvent se servir mutuellement de contrôle, dans la recherche et la vérification de leurs lois respectives.

Le Tableau suivant montre ce rapprochement, à l'aide de notations analogues :

Pour les *réseaux* {
r, r' représentent les nombres de *réseaux périphériques ;*
λ, λ' représentent les largeurs des stries;
n, n' représentent les nombres de vibrations des sons correspondants rendus par le plateau vibrant.

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVI, p. 453; t. LXXXVII, p. 51, 354 et 551 ; t. LXXXVIII, p. 553 (17 mars 1879). — *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XVII, p. 338 (juillet 1879).

Pour les *bulles.*
- N, N′ représentent les nombres de *nodales;*
- d, d' représentent les diamètres des bulles;
- n, n' représentent les nombres de vibrations de la tige qui porte ces bulles.

	Réseaux.	Bulles.		
(a)	$\frac{r^2}{r'^2} = \frac{n}{n'}$,	$\frac{N^2}{N'^2} = \frac{n}{n'}$,	d'où	$\frac{r}{r'} = \frac{N}{N'}$,
(b)	$\frac{\lambda^2}{\lambda'^2} = \frac{n'}{n}$,	$\frac{d^2}{d'^2} = \frac{n'}{n}$,	d'où	$\frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{d}{d'}$.

La relation (a) signifie que *les nombres de réseaux sont proportionnels aux nombres de nodales,* c'est-à-dire que, si avec la vitesse de vibration qui produit quatre réseaux, par exemple, on a avec les bulles 2, 3 ou 4 nodales, pour huit réseaux on aura respectivement 4, 6 ou 8 nodales avec des bulles de même diamètre dans les deux cas.

La relation (b) signifie que *les largeurs des stries sont proportionnelles aux diamètres des bulles.* Ces deux résultats peuvent être vérifiés facilement par l'expérience.

C'est ainsi que mes recherches sur les bulles glycériques se rattachent à celles que j'ai faites précédemment sur les plateaux circulaires vibrants.

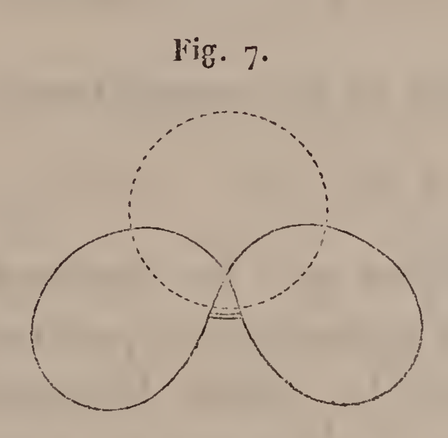
NOTE SUR LE SYSTÈME UNINODAL.

Après avoir obtenu un tracé graphique représentant exactement le phénomène des bulles vibrantes pour toutes les longueurs de tige, pour tous les diamètres et pour tous les systèmes de nodales, je me suis demandé comment devait être interprété le *système d'une seule nodale,* mes expériences ne m'ayant pas encore montré de forme qui répondît à ce cas particulier, bien que les trois éléments correspondants d, N, l en fussent déterminés par le tracé graphique (*fig. a*).

Dirigeant alors mes recherches de ce côté, en opérant sur

des bulles de $0^m,01$ à $0^m,03$, avec un support de $0^m,005$ (petit coquillage circulaire), j'ai pu voir, exceptionnellement d'abord, puis fréquemment et enfin à volonté (en augmentant l'amplitude des vibrations et l'énergie des chocs dans une certaine proportion), des figures dans lesquelles les bulles oscillaient, non de haut en bas, comme à l'ordinaire, mais suivant la longueur de la tige, ou perpendiculairement, ou obliquement à cette direction, selon que le liquide mouillait plus le support d'un côté que de l'autre. Ces figures tendaient vers la forme finale d'un *chiffre* 8 *horizontal ou surbaissé,* ayant par conséquent un seul nœud, situé au milieu du support (*fig.* 7).

Fig. 7.



Opérant ensuite avec des supports plus larges, j'ai pu réaliser, quoique plus difficilement, le même effet, ou au moins le mouvement oscillatoire latéral plus ou moins prononcé, avec des bulles de $0^m,04$ à $0^m,06$ de diamètre, ce qui est le commencement du système en question.

Néanmoins, je n'ai pas cru devoir introduire le système *uninodal* dans le tracé graphique ni dans les Tableaux numériques, parce qu'ici la correspondance entre les longueurs de tige et les diamètres des bulles n'est pas nettement déterminée comme dans les autres systèmes. Cependant, je dois ajouter que la plupart des résultats d'expériences se sont trouvés sensiblement d'accord avec la construction graphique.

NOTE SUR LES BULLES HÉMISPHÉRIQUES.

Les bulles soufflées directement sur une large plaque sont toujours hémisphériques lorsqu'elles ne sont pas gênées dans leur développement. Ayant nécessairement une nodale équatoriale, elles sont moins sensibles que les bulles complètes au mouvement vibratoire. Elles offrent des formes qui sont, dans chaque cas, les moitiés symétriques de celles des bulles complètes qui leur correspondent (*fig.* 8, 9, 10). Mais, tandis que les bulles hémisphériques présentent

$$2, 3, 4, 5, \ldots, n \text{ nodales},$$

les bulles complètes en ont respectivement

$$3, 5, 7, 9, \ldots, 2n-1.$$

Il est à remarquer que les systèmes de 4, 6, 8, ... nodales des bulles complètes ne peuvent avoir leurs correspondants parmi les bulles hémisphériques, puisque dans les premiers il n'y a pas de nodales à l'équateur (quoique la figure y soit coupée en deux parties symétriques), tandis que dans les seconds il y en a nécessairement une.

Malgré ces différences, les bulles hémisphériques suivent, dans les manifestations de leurs formes vibratoires et dans leurs évolutions, les mêmes lois que les bulles complètes.

Il resterait encore à examiner les bulles plus grandes qu'un hémisphère, bulles qu'on obtient en les soufflant sur une plaque circulaire fixée à la tige vibrante, et celles qu'on réaliserait de même sur des plaques elliptiques, triangulaires, carrées, rectangulaires, etc., polygonales, pleines ou évidées, ainsi que les bulles qu'on produit sous forme lenticulaire sur des fils métalliques. Mais une telle

étude nous entraînerait trop loin et aurait d'ailleurs peu d'intérêt, malgré quelques particularités curieuses que

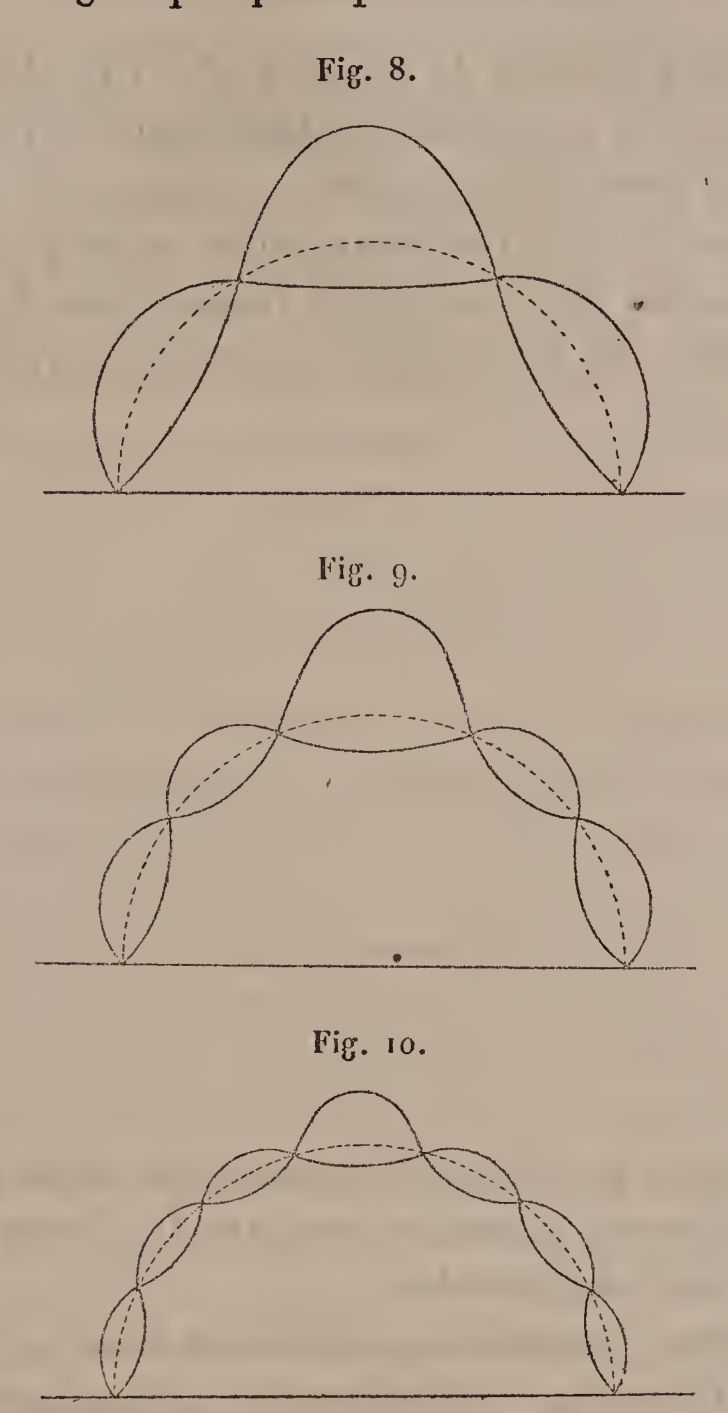


Fig. 8.

Fig. 9.

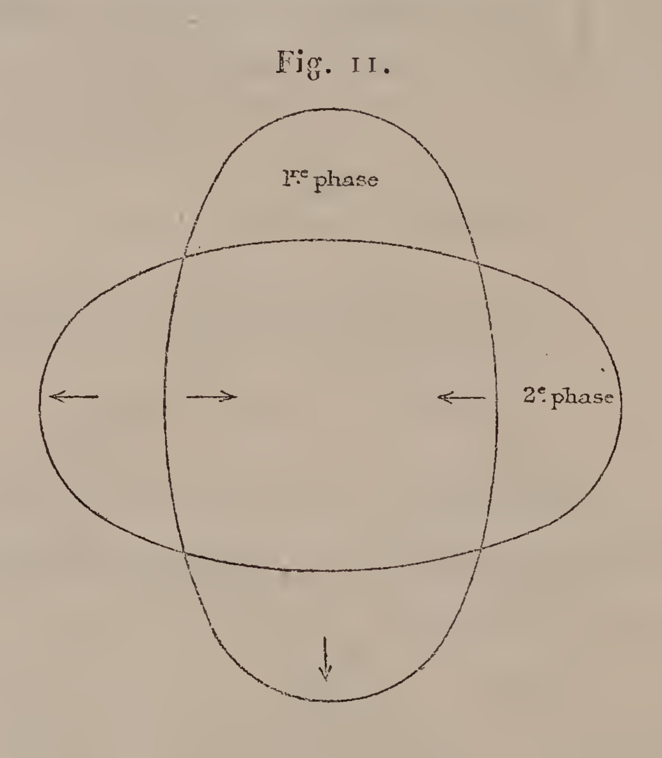
Fig. 10.

montrent les bulles dans ces diverses circonstances, relativement à leurs évolutions et à leurs formes vibratoires.

NOTE SUR LES SPHÈRES LIQUIDES.

Les *boules liquides* de $0^m,10$ à $0^m,12$ de diamètre que l'on obtient en remplissant complètement d'eau de petits ballons en caoutchouc donnent, lorsqu'on les met en vibration par différents moyens (entre autres par des chocs) des apparences de nœuds et de fuseaux tout à fait analogues à celles des bulles glycériques (*fig.* 11). Il y a tout

Fig. 11.



lieu de croire qu'elles suivent aussi les mêmes lois. J'ai vérifié seulement qu'en quadruplant la vitesse des chocs on passait de 2 à 4 nodales.

Les résultats précédents généralisent donc l'expérience de Melde, en l'étendant aux surfaces et aux volumes sphériques.

Les expériences que j'ai faites sur les *boules liquides sans enveloppe* (gouttes d'eau, d'alcool, de mercure) ont montré un mode de vibration analogue à celui des boules précédentes, mais plus difficile à observer à cause de la petitesse des nodales. Ces gouttes, posées sur un plateau vibrant, présentent, dans leurs formes à peu près hémisphériques, des stries concentriques et un soulèvement du fuseau supérieur relativement considérable.

Il est probable que les changements de forme déterminés par le choc des corps solides sont analogues à ceux des bulles vibrantes sous le choc de la tige qui les porte. A l'appui de cette supposition, je ferai remarquer qu'une bille d'ivoire (bille de billard), diversement choquée par une autre, rend des sons différents qui accusent nécessairement des modes de vibration divers. Il est probable que cette bille prend, comme les bulles de liquide glycérique, des formes variées que pourrait sans doute montrer l'éclairement instantané par l'étincelle électrique.

On pourrait peut-être tirer, par induction, de ces expériences une conséquence d'une autre nature et d'une plus haute portée, mais, je m'empresse de le dire, simplement conjecturale.

Nous avons vu qu'avec les bulles glycériques ou les boules d'eau (et probablement avec tous les corps sphériques doués d'élasticité) il se produit, selon la vitesse de vibration, des figures dont la régularité est d'autant plus manifeste que le rythme du moteur coïncide mieux avec le mode de division spontanée de la sphère vibrante en parties symétriques; d'autre part, on admet que tous les corps sont formés d'atomes qui ne se touchent pas et qui sont en mouvement vibratoire perpétuel. Du rapprochement du premier fait et de la seconde hypothèse ne pourrait-on pas induire, sans trop de témérité, que les divers modes de groupement atomiques ou moléculaires, et par suite leur structure, sont réglés par la vitesse de vibration de ces parcelles infinitésimales? Cette supposition pourrait peut-être servir à expliquer les formes cristallines si bien étudiées et décrites par M. Gaudin dans son Ouvrage éminemment philosophique, *l'Architecture du monde des atomes*.

Des expériences qui précèdent on peut tirer ces conclusions :

1° Elles établissent des relations simples entre les diamètres des bulles, les nombres de nodales et les longueurs correspondantes de tige vibrante.

2° Elles sont corrélatives des lois de vibration des tiges, des lames et des plateaux circulaires, et peuvent servir à les vérifier, et réciproquement.

3° Elles généralisent l'expérience de Melde en l'étendant aux surfaces et aux volumes sphériques.

4° Elles montrent, apparentes ici et même très exagérées, les formes vibratoires qui se produisent vraisemblablement dans les corps solides élastiques mis en vibration par le choc ou par tout autre moyen, formes qu'on pourrait peut-être déceler par l'éclairement instantané au moyen de l'étincelle électrique.

5° Enfin, par induction, elles conduisent à cette conséquence que, si les formes diverses que prennent les bulles, les boules liquides (et probablement les solides) sont sous la dépendance de la vitesse de vibration, il en pourrait bien être de même des groupements atomiques ou moléculaires, dont on admet que les éléments sont dans un perpétuel mouvement vibratoire.

NOTES RELATIVES AU MODE D'EXPÉRIMENTATION ET A DIVERSES CIRCONSTANCES PARTICULIÈRES.

1° Lorsqu'on veut faire une série d'expériences sur un diamètre déterminé de bulle, par exemple $0^m,05$, très convenable pour les observations, on commence par en souffler une de diamètre plus grand que $0^m,05$. Alors on laisse ouvert dans la bulle (durant une fraction de seconde plus ou moins grande) le tube qui a servi à la gonfler. Par son élasticité, la bulle chasse une partie de l'air intérieur. Quand on juge qu'elle a été réduite au volume cherché, pendant que la tige est en vibration, on ferme immédiatement le tube avec le doigt ou avec la langue et on le retire de la bulle. On pourrait même l'y remettre et gonfler la bulle si elle était devenue trop petite. Cette double opération ne la détruit pas. L'évaluation du diamètre peut être obtenue à $0^m,001$ près.

On peut employer le même moyen, lorsqu'il s'agit de chercher le diamètre de bulle qui convient le mieux à une longueur déterminée de tige vibrante, pour obtenir bien développé le système de nodales que l'on voudra. D'ailleurs, avec un peu d'habitude, on arrive à souffler des bulles qui ont, à $0^m,001$ ou $0^m,002$ près, le diamètre désiré, même sur des volumes de $0^m,05$ à $0^m,07$ de diamètre.

On a recours à ce même procédé pour souffler des bulles de $0^m,10$ à $0^m,12$. Comme il ne serait guère possible de maintenir des bulles de cette dimension *au-dessus* de la tige vibrante, sur un support de $0^m,02$ de diamètre, on souffle d'abord la bulle jusqu'à ce qu'elle ait $0^m,04$ à $0^m,05$ par exemple, et l'on retire le tube.

On retourne alors la lame (dont on a mis la graduation en dessus) et l'on introduit le tube mouillé dans la bulle ainsi renversée, pour achever de lui donner le volume que l'on désire et qu'elle peut atteindre sans éclater.

2° Pour mesurer le diamètre d'une bulle, on peut employer différents moyens : d'abord l'appréciation directe, en se servant d'un double décimètre placé parallèlement à la tige et aussi près que possible de la bulle, vers l'équateur; dans ce cas, l'œil doit venir successivement vis-à-vis de chaque extrémité du diamètre pour lire le chiffre correspondant; ou bien, d'après la disposition du verre de montre qui porte la bulle et dont le centre coïncide verticalement avec l'extrémité de la tige graduée, on peut évaluer le rayon de la bulle par la position de la tangente verticale à cette bulle en repos. Pour faciliter cette mesure, on place derrière la bulle une feuille de carton sur laquelle sont tracées des droites parallèles que l'on dispose verticalement. Enfin les deux moyens peuvent être employés comme contrôle l'un de l'autre.

3° Parmi les formes variées que peut prendre une même bulle, on remarque que, sans changer de système, elle présente des surfaces internodales tantôt convexes vers l'extérieur, tantôt planes ou presque planes, tantôt concaves, selon la longueur de la tige vibrante. Ainsi le système de quatre nodales montre, pour une certaine longueur de tige, une figure dont la section verticale offre l'apparence de deux carrés, à angles arrondis et à côtés presque plans, conjugués en polygone étoilé régulier (*fig.* 4). Si l'on augmente ou si l'on diminue progressivement la portion de lame vibrante, on voit la bulle prendre, pour passer d'un système à l'autre, toutes les formes intermédiaires entre les carrés conjugués et les triangles conjugués ou entre les carrés et les pentagones.

Ainsi la *fig.* 1 *bis* est une transition entre les *fig.* 1 et 2; les *fig.* 2 *bis*, 2 *ter*, 2 *quater* se produisent entre les formes 2 et 3′; de même les *fig.* 4 *bis* et 4 *ter* se manifestent entre les formes normales 3′ et 4′.

Enfin, entre ces figures, plus ou moins régulières, on remarque sur la limite commune (et pour une variation

Fig. 1 *bis*.

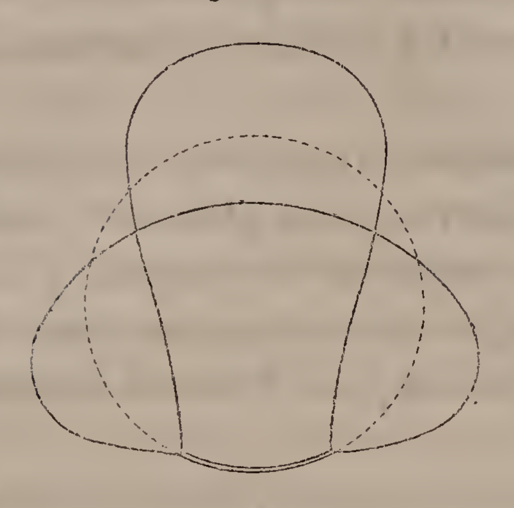


Fig. 2 *bis*.

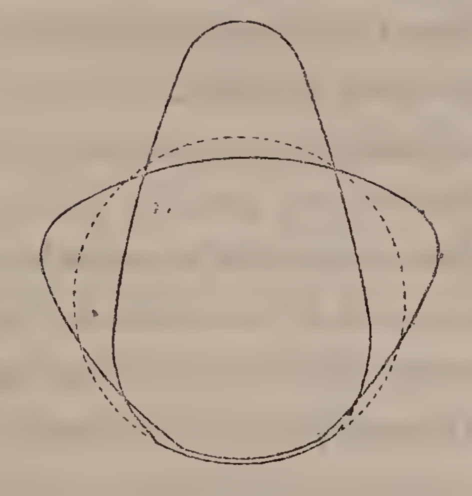


Fig. 2 *ter*.

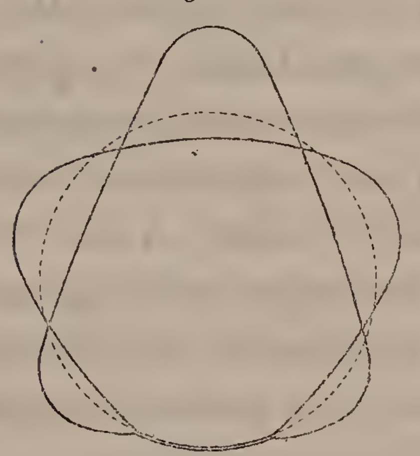


Fig. 2 *quater*.

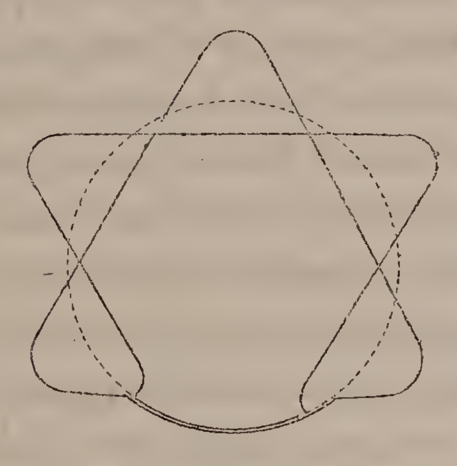


Fig. 3′.

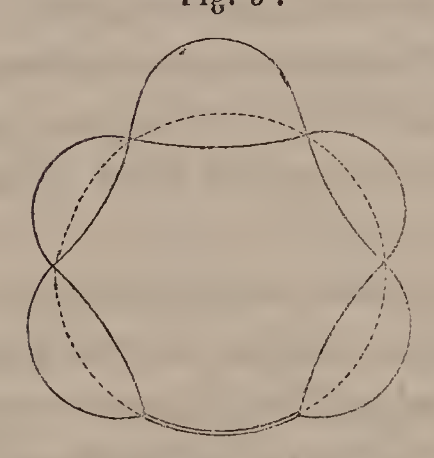


Fig. 4 *bis*.

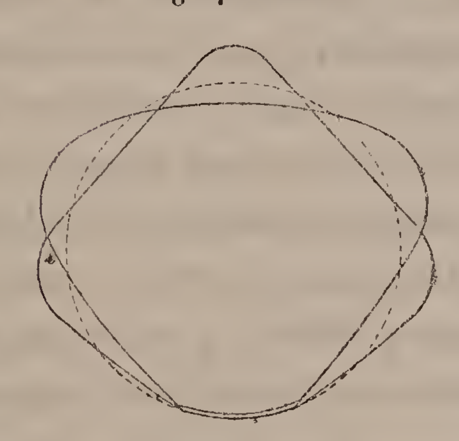


Fig. 4 *ter*.

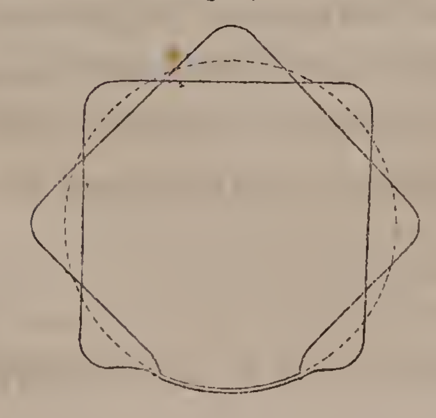
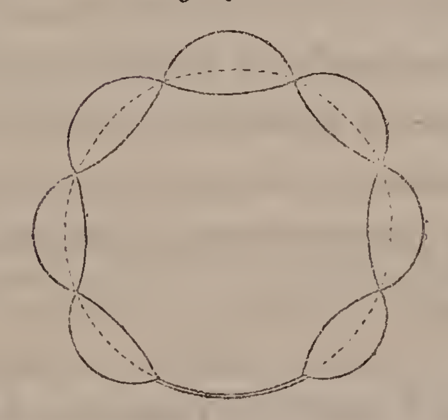


Fig. 4′.



d'environ $0^m,002$ dans la longueur de tige vibrante) des formes diffuses, indécises, tenant à la fois de chacun des systèmes voisins.

Ces formes confuses, irrégulières, rappellent les figures bizarres des nodales qu'on observe sur les plateaux circulaires vibrants lorsque le son rendu ne correspond pas à un mode de division de la plaque en un nombre exact de parties égales, cas où ce son est composé d'autres sons anharmoniques discordants.

3° *bis*. Les fuseaux présentent toujours plus de développement dans la partie supérieure et libre de la bulle, où l'amplitude des vibrations est à son maximum [1], que sur les côtés. C'est donc au sommet que se montrent quelquefois ces formes tout à fait exagérées qu'on fait prendre à la bulle par des chocs violents sans qu'elle se rompe. Aussi est-ce dans la nodale supérieure qu'on remarque le déplacement le plus prononcé pour les fortes amplitudes de vibration. Dans ce cas la bulle prend, à cause de sa grande élasticité, un volume supérieur à celui qu'elle avait au repos.

4° En observant la position des nodales au moyen de points de repère extérieurs à la bulle vibrante, on remarque que les nœuds, sans être absolument fixes, s'éloignent peu de la surface sphérique primitive, si ce n'est dans le voisinage du sommet de la bulle.

On constate aussi, lorsque le système observé est nettement produit, que les nœuds restent visibles durant trois, quatre et même cinq secondes, selon l'amplitude : temps bien suffisant pour les observer. D'ailleurs, en répétant les chocs à des intervalles de temps suffisamment rapprochés, de seconde en seconde, par exemple, on entretient le mouvement vibratoire presque constant et pour ainsi dire indéfiniment : ce que l'on pourrait réaliser régulièrement avec un interrupteur électrique.

---

[1] C'est au contraire la partie inférieure qui est le plus développée quand la bulle est placée *sous le support*.

Pour faciliter l'observation des nodales, il est avantageux de placer au delà des bulles que l'on examine une feuille de papier de couleur foncée, bleue par exemple, sur laquelle les silhouettes de ces bulles puissent se projeter et se détacher facilement.

5° Quant à la durée même des bulles, durée qui varie nécessairement avec la nature du liquide employé et le temps depuis lequel il est préparé, elle est ici chose accessoire; je dirai seulement que je me suis servi, dans la majeure partie de mes recherches, non pas du liquide glycérique de M. Plateau, mais d'abord de la composition indiquée par M. Terquem (*Journal de Physique*, 1873, p. 409), puis d'eau de savon additionnée de sucre au moment de faire usage du liquide, et enfin (comme plus commode et très suffisante pour le but que je me proposais) d'eau de savon ordinaire faite avec d'excellent savon de Marseille. Les bulles duraient, selon leur volume, d'une à cinq minutes, temps bien suffisant pour l'observation des nodales et la mesure du diamètre de ces bulles.

6° Si l'on regarde de différents côtés une bulle en vibration présentant un système de nodales nettement développé, on voit tout autour d'elle les mêmes fuseaux et les mêmes nœuds. Ce n'est donc pas seulement dans le plan d'oscillation de la tige ou dans un plan perpendiculaire à celui-là que ces apparences sont observables : c'est de tous côtés. La figure de la bulle vibrante est donc une surface de révolution symétrique par rapport à son axe vertical [1] (*fig.* 12, page suivante).

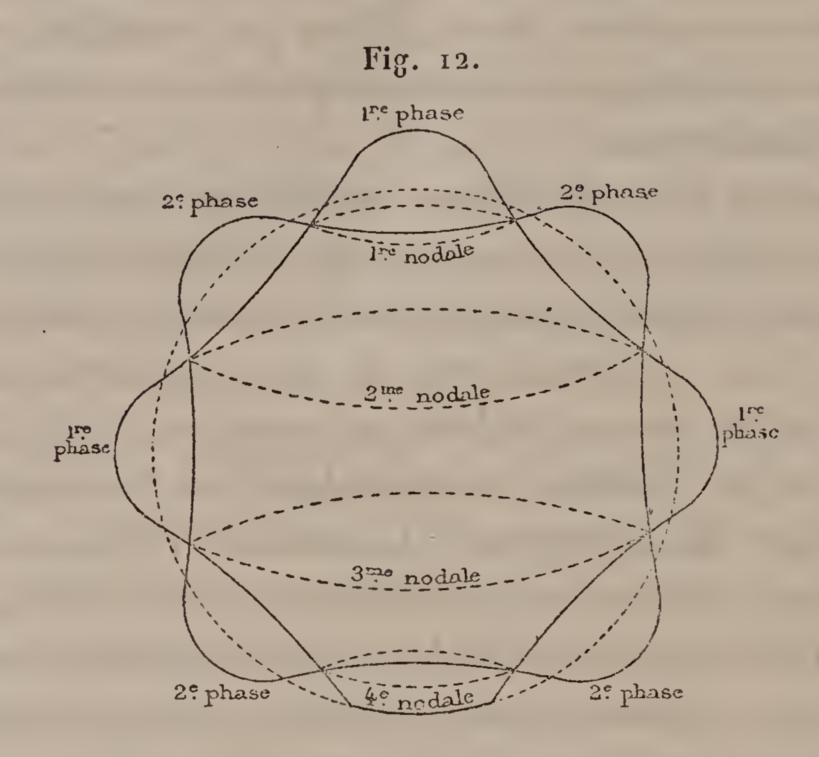
Cet effet peut être imité facilement en faisant tourner autour de son diamètre (au moyen d'un fil tendu que l'on roule entre les doigts) un demi-cercle dont la circonférence est

---

(1) Il faut dire toutefois que la moitié la plus éloignée du point fixe de la tige est un peu plus développée que l'autre, par suite de sa plus grande vitesse, surtout si la portion vibrante de cette tige est courte et les vibrations amples.

découpée de façon à présenter des échancrures égales à celles que donnerait sur son bord un méridien de la bulle.

Fig. 12.



7° Outre le mouvement de vibration dont nous nous occupons, la bulle peut en présenter deux autres, pour ainsi dire accidentels : l'un est un mouvement de haut en bas, très étendu, par lequel la bulle *saute,* sans suivre la vitesse de la tige ; l'autre est un mouvement de *rotation.* Chacun de ces deux mouvements, lorsqu'ils se produisent en même temps que le mouvement vibratoire ordinaire, correspond à un système de nodales inférieur. Il y a dans les deux cas coexistence, superposition des systèmes, comme dans les vibrations des cordes, des plaques et des vases.

8° Enfin, on peut projeter, par les moyens ordinaires, les bulles vibrantes, de $0^m,03$ à $0^m,06$ de diamètre et plus, pour rendre apparents les fuseaux et les nœuds ainsi que pour montrer à un auditoire toutes les transformations successives des bulles quand on fait varier la vitesse et l'amplitude des vibrations. Dans ce cas, on pourrait aussi faire usage de l'interrupteur dont il a été question pour entretenir électriquement les vibrations d'une manière continue et régulière.

SUR LES AMALGAMES ALCALINS ET SUR L'ÉTAT NAISSANT;

Par M. BERTHELOT.

1. On sait quel rôle les amalgames alcalins jouent en Chimie organique; comment ils y sont employés, avec le concours de l'eau, pour fixer de l'hydrogène par substitution inverse sur les corps chlorés (Melsens), pour changer les aldéhydes et les acétones en alcools (Friedel et Wurtz), et dans diverses autres circonstances; mais on ne possède jusqu'à présent que des notions assez vagues sur les conditions de Mécanique moléculaire qui déterminent et règlent l'emploi des amalgames alcalins. C'est ce qui m'a engagé à en entreprendre l'étude thermique.

Cette étude comprend deux Mémoires distincts, l'un destiné à définir les procédés de recherche, l'autre consacré à l'étude des composés définis. C'est la première série d'expériences que je vais d'abord présenter.

2. J'ai préparé des amalgames solides, qui contenaient par exemple, après leur fabrication, 7 centièmes environ du métal alcalin pour le potassium, rapport voisin de la composition empirique Hg^5K; et 10 centièmes pour le sodium, rapport voisin de Hg^2Na.

Cette composition donne lieu tout d'abord à une observation essentielle. En effet, il ne suffit pas de dissoudre dans du mercure légèrement chauffé le potassium ou le sodium, suivant des rapports de poids calculés à l'avance, pour obtenir l'amalgame défini que l'on désire. Pendant la dissolution, quelque dose du métal alcalin s'oxyde d'ordinaire au contact de l'air : d'où résulte une diminution du titre, d'autant plus marquée que l'on opère sur des poids moins considérables. Il est donc nécessaire de faire l'analyse de l'amalgame après sa préparation.

3. Cette analyse s'effectue sans peine, en pesant un poids déterminé de l'amalgame et en le traitant par une proportion connue d'acide chlorhydrique titré : la perte de titre de l'acide est proportionnelle au poids du métal alcalin.

Dans le cas où l'on n'effectue pas l'analyse sur la totalité du liquide, il suffit de rapporter la fraction du volume, sur laquelle on opère, au volume initial de l'acide mis en œuvre et il est inutile de tenir compte du changement de volume que la solution d'acide éprouve, par l'effet de la transformation de l'acide chlorhydrique en chlorure alcalin. C'est ce que je vais établir.

Soit, par exemple, une liqueur demi-normale, renfermant environ $HCl + 200 H^2O^2$ (¹), composition voisine de celles que j'emploie dans ce genre d'essais; la liqueur occupe vers 18° un volume égal à 3618^{cc}.

Si l'acide est entièrement changé en chlorure de sodium par le métal alcalin, on obtiendra

$$NaCl + 200\,H^2O^2, \text{ qui occupe } 3616^{cc};$$

s'il est changé en chlorure de potassium, on obtiendra

$$KCl + 200\,H^2O^2, \text{ qui occupe } 3625^{cc}.$$

Le changement de volume qui répond à la formation du chlorure de sodium est de $\frac{1}{1800}$, quantité négligeable dans ce genre d'études. Pour le chlorure de potassium, la variation s'élève à $\frac{1}{500}$; or la limite des erreurs commises dans les essais alcalimétriques ne peut guère être abaissée au-dessous de $\frac{1}{400}$. Nous pourrons donc négliger la variation du volume, sans sortir des limites d'erreur probables.

Une précaution plus essentielle est la suivante. Le dosage du métal alcalin se déduit de la différence entre deux essais alcalimétriques, faits avant et après la réaction de

(¹) En plus exactement $220 H^2O^2$; mais le changement de volume calculé est très sensiblement le même que pour $200 H^2O^2$.

l'hydracide sur l'amalgame. Il convient donc de rendre cette différence aussi grande que possible, surtout si l'on opère sur un volume fixe de liqueur, 50^{cc} ou 100^{cc} par exemple. A cet effet, le volume de la liqueur acide doit être évalué à l'avance, d'après le poids de l'amalgame, et pris tel que la liqueur finale soit saturée aux trois quarts au moins, ou même jusqu'à un terme plus rapproché de la neutralisation.

4. On doit éviter avec le plus grand soin l'altération de l'amalgame alcalin par l'air atmosphérique, lequel tend à former à sa surface de l'oxyde hydraté et du carbonate. Cette altération est parfois si rapide, qu'un amalgame de potassium pulvérisé s'échauffe considérablement au sein du flacon où l'on vient de l'enfermer.

Une altération semblable est peu à craindre, dans l'exécution des expériences ultérieures auxquelles sont destinés les amalgames liquides : en effet, la soude ou la potasse qui peuvent se former à leur surface n'y restent pas adhérentes, du moins tant que l'on n'opère pas en présence d'une dose d'humidité capable de liquéfier les alcalis. Mais, avec les amalgames solides, cette élimination spontanée des produits oxydés se produit mal et incomplètement, et l'on est exposé à opérer sur un amalgame impur : ce qui diminuerait la chaleur dégagée. Pour prévenir cette cause d'erreur, autant que possible, on évite soigneusement de pulvériser les amalgames alcalins. Il faut les préparer en dose un peu considérable, se borner à les concasser en gros morceaux, les introduire rapidement dans des flacons à l'émeri bien secs, en écartant les fragments qui paraîtraient oxydés à la surface.

On doit enfin les employer pour les essais calorimétriques peu de temps après leur préparation, et avant qu'ils aient eu le temps de s'altérer. La pesée de ces amalgames sera faite dans le temps le plus court possible et par voie de différence, c'est-à-dire en pesant le flacon, dont on

retire ensuite la proportion convenable d'amalgame pour introduire aussitôt celui-ci dans le calorimètre rempli d'acide; puis on pèse de nouveau le flacon. Malgré ces précautions, on a toujours à redouter la formation de quelque dose d'oxyde alcalin : cause d'erreur qui ne permet pas aux résultats d'avoir toute la concordance désirable.

La pesée de l'amalgame employé est utile, mais comme contrôle plutôt que comme donnée directe. Aussi n'a-t-elle pas besoin d'être faite avec une rigueur excessive, c'est-à-dire au delà du décigramme, lorsque l'on opère sur des amalgames à titre faible, dont on emploie par exemple 100^{gr}, 200^{gr}, et même jusqu'à 2000^{gr} pour les amalgames liquides. Dans ces circonstances, la chose la plus essentielle, c'est la mesure exacte du poids du métal alcalin, laquelle se déduit de l'essai alcalimétrique de la liqueur même, produite pendant la mesure calorimétrique.

Voici une autre cause d'erreur, qui se rapporte principalement aux amalgames riches en sodium ou en potassium. Au moment de leur solidification, il tend à se produire des liquations, qui donnent lieu à une certaine séparation entre un corps cristallisé et une eau mère, renfermant des matières plus fusibles et de composition différente. Cette cause d'erreur peut être combattue jusqu'à un certain point, en maintenant la masse en fusion quelque temps et en l'agitant continuellement pendant la solidification. Cependant elle donne lieu à des variations assez sensibles dans les mesures.

Enfin il convient de se mettre en garde contre l'impureté du métal alcalin; le potassium, particulièrement, renferme parfois une dose notable de sodium. Si cette proportion ne surpasse pas quelques millièmes, il est inutile de s'en préoccuper; mais, si elle était notable, elle troublerait tout à fait les résultats, les chaleurs d'oxydation et

d'amalgamation des deux métaux alcalins étant notablement différentes.

5. Ces renseignements acquis, arrivons aux procédés calorimétriques proprement dits, je veux dire à la mesure des chaleurs d'amalgamation des métaux alcalins.

Cette mesure ne s'effectue pas directement. Ce n'est pas qu'elle ne soit possible, à la rigueur, dans ces conditions; mais elle serait rendue difficile par le caractère subit et violent de la réaction du métal alcalin sur le mercure. J'ai préféré décomposer les amalgames : en les traitant d'une part par l'eau pure, ce qui change le métal alcalin en hydrate dissous; et d'autre part, en traitant les mêmes amalgames par l'acide chlorhydrique étendu, ce qui change le métal alcalin en chlorure dissous.

Les nombres obtenus dans les deux modes d'essais doivent se contrôler l'un l'autre; car ils ne diffèrent en principe que par la chaleur dégagée dans la réaction de l'acide chlorhydrique étendu sur la soude, laquelle est connue.

Cependant, en fait, la concordance n'est pas absolue, parce que l'attaque des amalgames par l'eau est plus lente et surtout moins complète que par l'acide chlorhydrique étendu : de telle sorte que les nombres pourraient à l rigueur, et dans certains cas de grande inégalité d'attaque, se rapporter à des amalgames de composition différente.

6. Voici mes chiffres : chacun est calculé d'après plusieurs essais dont on a pris la moyenne, la température étant de 17° à 18° et le poids du métal alcalin (dissous dans 800^{cc} de liquide) compris entre 1^{gr} et 5^{gr}. Les résultats, quoique satisfaisants, n'ont pas présenté une concordance comparable à celle qu'on observe avec des métaux purs, en raison du défaut d'homogénéité des amalgames, du caractère incomplet des attaques (surtout avec l'eau pure), et aussi en raison de la présence inévitable de quelque por-

tion déjà oxydée par l'air à la surface de la matière, ainsi qu'il vient d'être dit. On a opéré, entre 16° et 18°, sur une dose d'amalgame telle que la variation thermométrique produite dans le calorimètre demeurât comprise entre 1° au moins et 4° au plus. On a tenu compte de l'eau vaporisée dans l'hydrogène dégagé.

7. *Action de l'eau.* — Pour $1^{éq}$ de métal dissous : (Na = 23^{gr}, K = $39^{gr},1$) :

	Cal
I. Amalgame de sodium à 10 pour 100, traité par l'eau.	+ 32,6
II. Amalgame de potassium à 7 pour 100, traité par l'eau.	+ 27,0

Ces nombres, le premier surtout, répondent à des attaques incomplètes : circonstance qui introduit une variation sensible dans la chaleur dégagée, attendu que l'amalgame est solide au début de la réaction et qu'il devient liquide vers la fin. On a donc en moins, vers la fin, la chaleur de liquéfaction ; l'étendue de la variation qui en résulte s'élèverait à $1^{Cal},5$ ou 2^{Cal}, ou même davantage, d'après les différences que j'ai relevées entre la chaleur dégagée par les premières parties dissoutes et par les dernières.

8. *Action de l'acide chlorhydrique étendu* ($1^{éq} = 2^{lit}$ et 4^{lit}). — Pour $1^{éq}$ de métal dissous :

	Cal
III. Amalgame de sodium à 10 pour 100..........	+ 46,5
VI. Amalgame de potassium à 7 pour 100..........	+ 41,2

Ces nombres répondent à des attaques à peu près totales, le mercure étant presque complètement séparé sous forme fluide et ne donnant plus lieu qu'à un dégagement de gaz extrêmement faible.

Si l'on retranche des nombres précédents la chaleur dégagée par l'union de l'acide chlorhydrique avec la potasse et la soude étendues, soit $13^{Cal},7$, on obtient la chaleur que dégagerait la réaction de l'amalgame sur l'eau pure, soit :

Pour l'amalgame de sodium....	46,5 — 13,7 = 32,8
Pour l'amalgame de potassium..	41,2 — 13,7 = 27,5

Ces nombres s'accordent suffisamment avec ceux qui ont été mesurés directement; surtout si l'on remarque que ceux-ci se rapportent à une attaque incomplète et à un état de liquéfaction moins avancé de l'alliage. Je prendrai de préférence, dans mes calculs ultérieurs, ceux qui se rapportent à une attaque complète.

Tels sont les faits observés. Avant d'entrer dans une discussion détaillée de la constitution définie des amalgames, nous croyons utile d'examiner quelles conséquences générales on peut tirer des chiffres précédents, relativement à la chaleur dégagée dans la formation des amalgames alcalins au moyen des deux métaux composants, et à leur mode d'action pendant les réductions de composés organiques.

9. La *chaleur de formation des amalgames alcalins* se calcule aisément, d'après les données précédentes et la connaissance de la chaleur d'oxydation des métaux alcalins. On a, en effet :

$Na + O + eau = NaO$ étendue . . . . $+ 77,6$
$K + O + eau = KO$ étendue . . . . $+ 82,3$

Retranchant de ces nombres la chaleur de formation de l'eau, soit $+ 34,5$, on aura :

$Na + HO + eau = NaO$ étendue $+ H$ . . . . $+ 43,1$
$K + HO + eau = KO$ étendue $+ H$ . . . . $+ 47,8$

L'écart entre 43,1 et 32,8, valeur trouvée plus haut par un certain amalgame, soit $+ 10,3$, représente la chaleur dégagée par l'union du sodium et du mercure; soit pour les rapports empiriques de l'expérience précédente :

$Na + 2Hg = Hg^2Na$ (amalgame empirique), dégage. $+ 10,3$

De même, l'écart entre 47,8 et 27,5, valeur citée plus haut, soit $+ 20,3$, représente la chaleur dégagée par l'u-

nion du potassium et du mercure dans l'amalgame sur lequel nous avons expérimenté :

$K + 5Hg = Hg^5K$ (amalgame empirique), dégage... $+20,3$

On remarquera d'abord la grandeur de ces nombres, celle du dernier surtout, qui approche de la chaleur d'oxydation du cuivre ou du mercure. Cette grandeur est telle, qu'elle rend peut-être compte de la facilité plus grande avec laquelle on isole les métaux alcalins sous forme d'amalgames, au moyen de la pile, par exemple.

L'écart entre le sodium et le potassium ne serait pas moins digne d'intérêt, s'il se rapportait à de vrais composés définis, ne renfermant ni excès de métal alcalin, ni excès de mercure, ni mélange de deux composés distincts. Dans le Mémoire suivant, je reviendrai sur cette question, qui réclame des expériences spéciales.

10. En nous reportant maintenant aux actions réductrices exercées par les amalgames, nous remarquerons d'une manière générale que ces actions sont moins intenses que celles des métaux purs, en raison de l'énergie perdue dans la formation des amalgames. Les métaux alcalins eux-mêmes seraient évidemment préférables, si l'intensité des actions locales qu'ils exercent à leur point de contact avec les liqueurs n'y déterminait des destructions partielles et autres réactions secondaires, spécialement en Chimie organique.

La présence d'un acide, tel que l'acide chlorhydrique, semblerait à première vue favorable aux actions réductrices, puisqu'elle développe $+13^{Cal},7$ de plus. Mais, par contre, l'attaque de l'amalgame par les acides est indépendante de celle du composé organique dissous dans la même liqueur. Ces deux phénomènes n'étant pas enchaînés l'un à l'autre par un cycle de réactions nécessaires, ce n'est qu'au point de contact et sur les faibles portions de matière qui s'y trouvent accidentellement que la réduction

peut avoir lieu. J'ai déjà insisté autrefois sur la convenance d'un tel enchaînement, en exposant mes recherches relatives à la transformation de l'acétylène en éthylène par hydrogénation médiate.

La réduction se fera plus nettement, lorsque l'attaque du métal alcalin aura lieu avec le concours même du corps hydrogénable : comme il arrive, si ce corps est de nature acide; ou simplement, s'il donne lieu à un dégagement de chaleur propre en s'unissant aux alcalis, ce que j'ai constaté avoir lieu pour l'aldéhyde ([1]).

Quoi qu'il en soit, on voit que les amalgames alcalins dégagent toujours dans les réactions hydrogénantes plus de chaleur que n'en ferait l'hydrogène libre, les excès respectifs pour les amalgames étudiés ici étant égaux à 32,8 et 27,5. Cet excès thermique, aussi bien que l'enchaînement des réactions propres développées par les alcalis, rend compte de la grande aptitude hydrogénante des amalgames alcalins.

11. Tout ceci éclaircit la notion des réactions attribuées autrefois à l'*état naissant* ([2]), réactions dont j'ai exposé la théorie générale et la véritable interprétation en 1865, dans mes leçons au Collège de France (publiées la même année par la *Revue des Cours publics* et reproduites partiellement par les *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII, p. 66, 61, 5 et 45, et *passim*; septembre 1869). Mon savant ami, M. H. Sainte-Claire Deville, a invoqué la même interprétation en 1870, pour rendre compte de l'action hydrogénante des métaux sur l'acide azotique, et plusieurs autres savants ont développé depuis des idées analogues. L'importance de ce sujet justi-

---

([1]) Dans cette dernière circonstance, il faut cependant éviter que la liqueur acquière une alcalinité notable, capable de développer des réactions secondaires sur les portions d'aldéhyde non encore surhydrogénées.

([2]) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 457 à 460; voir aussi p. 28.

fiera la recherche que j'ai cru devoir faire de l'énergie thermique des amalgames alcalins.

SUR LA CONSTITUTION CHIMIQUE DES AMALGAMES ALCALINS;

PAR M. BERTHELOT.

§ I. — QUESTIONS ÉTUDIÉES.

1. Je vais examiner, dans le présent Mémoire, la constitution des amalgames définis, étude réservée par le travail précédent. Cette étude me paraît offrir un grand intérêt comme type de celle des composés résultant de l'union de deux composants solidifiés, tels que les alliages métalliques, les cryohydrates, les graisses, les beurres, les résines, etc. De tels composés peuvent être obtenus, suivant des rapports quelconques, par la fusion simultanée de leurs composants; mais on ne sait pas bien quelle est la nature véritable des produits résultants.

Ces produits sont-ils constitués par le simple mélange de certains composés définis, associés tantôt entre eux, tantôt avec l'un des composants en excès, à la façon de deux poudres mécaniquement mélangées, puis rapprochées en une masse cohérente par une pression extérieure?

Ou bien les propriétés de chacun de ces composés définis se trouvent-elles modifiées d'une manière plus profonde et continue, par la présence d'une dose croissante de l'autre composé défini, ou par celle du composant excédant; de telle sorte que les propriétés de la masse totale ne puissent être représentées par la somme pure et simple de celles des deux corps définis que l'on suppose mélangés?

C'est là une question d'une grande importance. L'étude thermique des amalgames alcalins fournit des rensei-

gnements nouveaux pour sa solution. Les résultats en sont d'autant plus nets, qu'il s'agit ici de composés formés par l'union de deux éléments seulement : ce qui est le cas le plus simple qu'on puisse imaginer.

L'état liquide de l'un des éléments offre encore cet avantage de permettre de discuter un problème analogue au précédent, mais relatif aux dissolutions : à savoir si le travail physico-chimique de la dissolution, accompli pendant la liquéfaction de l'élément solide au sein du menstrue métallique, tend vers une limite, à mesure que la proportion du dissolvant augmente; conformément à ce qui arrive en général pour les dissolutions aqueuses et alcooliques. Le fait même de cette limite, une fois constaté, paraît établir, comme je l'ai montré ailleurs ([1]), que les dissolutions suffisamment étendues peuvent être assimilées à un simple mélange physique du dissolvant avec un certain système de composés définis (hydrates, alcoolates, amalgames, etc.), résultant d'une combinaison chimique entre le dissolvant et le corps dissous.

Ces recherches tendraient donc à ramener toute association de deux corps solides ou liquides à une sorte de mélange mécanique de composés définis.

2. Voici mes observations :

J'ai préparé une série d'amalgames alcalins, les uns liquides, les autres solides; je les ai traités par l'acide chlorhydrique étendu, et j'ai mesuré la chaleur dégagée; en même temps, l'analyse de la liqueur finale m'a appris la proportion réelle du métal alcalin contenu dans chaque amalgame. Les procédés expérimentaux, d'ailleurs, ont été exposés en détail dans le Mémoire précédent.

Je vais examiner d'abord la question de la dissolution de l'amalgame défini dans un excès de mercure liquide.

([1]) *Essai de Mécanique chimique fondée sur la Thermochimie*, t. II, p. 142 à 154 et surtout p. 161 et suivantes; 1879.

§ II. — Dissolutions métalliques.

1. *Dissolution des amalgames définis dans le mercure.* — D'après le Tableau donné plus loin (p. 447), l'amalgame défini et cristallisable du potassium, $Hg^{24}K$ (renfermant 1,6 de métal alcalin sur 100 parties d'amalgame), traité par l'acide chlorhydrique étendu, dégage $+27^{Cal},5$; tandis que l'amalgame empirique liquide $Hg^{115}K$ (renfermant 0,335 sur 100 parties d'amalgame), en dégage $+35,8$; soit $+8^{Cal},3$ de plus, pour un équivalent de potassium combiné.

Le dernier amalgame liquide résulte de la dissolution du premier amalgame cristallisé dans quatre fois son poids de mercure environ, et les nombres ci-dessus montrent que cette dissolution absorbe $-8^{Cal},3$.

Telle est donc la chaleur de dissolution de l'amalgame défini, $Hg^{24}K$, dans quatre fois son poids de mercure.

2. Ce nombre est de l'ordre de grandeur de la chaleur de dissolution dans l'eau des hydrates salins, tels que le sulfate de soude, le carbonate de soude hydratés, etc. ([1]).

3. On peut remarquer encore que le nombre $-8,3$ est voisin de la chaleur de fusion du mercure que l'amalgame défini renferme : relation qui se retrouve entre la chaleur de dissolution des hydrates salins les plus riches en eau et la chaleur de fusion de l'eau qui les constitue.

4. Il m'a paru fort intéressant de rechercher la chaleur de dissolution du même amalgame défini dans une dose de mercure plus considérable. J'ai trouvé, par le même procédé, que cet amalgame, en se dissolvant dans 20 parties de mercure à 17°, absorbe $-9^{Cal},0$. Or ce nombre ne diffère guère du précédent; surtout si l'on tient compte de la limite d'erreur des expériences, qui sont faites par voie indirecte.

([1]) *Essai sur la Mécanique chimique*, t. I, p. 533, 536, etc.

En outre, la dernière expérience se rapporte à un amalgame qui ne renferme pas un millième de potassium en poids.

5. Examinons maintenant la chaleur de dissolution de l'amalgame de sodium défini et cristallisable, $Hg^{12}Na$. J'ai trouvé, d'après des essais analogues aux précédents, que cet amalgame défini, en se dissolvant dans 3 parties de mercure, absorbe $-2^{Cal},8$.

Dans 18 parties de mercure vers 17°, j'ai obtenu $-2^{Cal},9$. Ces deux nombres sont très voisins l'un de l'autre. En outre, ils sont fort rapprochés de la chaleur de fusion du mercure (— 3,36) contenu dans l'amalgame.

6. Je crois pouvoir conclure de ces résultats que la dissolution des amalgames défini, dans une quantité considérable et croissante de mercure, absorbe une quantité de chaleur qui tend à devenir sensiblement constante, quand la proportion du dissolvant est assez grande; précisément comme la dissolution des sels dans l'eau. Si la proportion relative du dissolvant était moindre, cette relation ne subsisterait plus. Elle tend, en tout cas, à généraliser nos idées sur le phénomène de la dissolution; ce phénomène étant d'autant plus simple, dans le cas actuel, qu'il s'agit d'un composé solide formé par deux éléments dissous dans un excès du liquide formé par l'un d'entre eux.

Il est probable que ces conclusions s'appliquent en général aux alliages dissous dans un excès convenable de l'un des métaux constituants, supposé liquide.

§ III. — Composés chimiques proprement dits.

1. Je vais maintenant étudier les amalgames, sous le rapport des composés définis qu'ils peuvent constituer; je commencerai par les amalgames de potassium.

Donnons d'abord le Tableau des résultats observés, en indiquant dans les deux premières colonnes la proportion

pondérale de métal alcalin contenue dans 100 parties d'amalgame et le rapport équivalent des deux métaux rapporté à l'équivalent du potassium ($K = 39^{gr},1$), pris comme unité.

Les deux autres colonnes sont consacrées aux résultats calorimétriques. La troisième indique en effet la chaleur dégagée (A), lors de l'attaque d'un poids d'amalgame renfermant $39^{gr},1$ de potassium par l'acide chlorhydrique étendu.

On déduit de là la chaleur dégagée par la combinaison de un équivalent de potassium avec le mercure, soit Q; c'est-à-dire la quantité qui nous intéresse particulièrement, laquelle figure dans la quatrième colonne. En effet, cette quantité se calcule d'après les deux cycles suivants :

État initial : $K + Hg^x + H + O + HCl$ étendu.

Premier cycle.

K + O + eau = KO étendue..............	+ 82,3
KO étendue + HCl étendu = KCl étendu....	+ 13,7
	+ 96,0

Hg^x et H subsistent.

Second cycle.

$K + Hg^x = KHg^x$, dégage........	Q
H + O = HO liquide...........	+ 34,5
HCl étendu + KHg^x = KCl étendu + Hg^x + H..................	A
	+ 34,5 + A + Q

La comparaison des deux cycles fournit :

$$Q = + 61,5 - A.$$

Pour les amalgames de sodium, il suffit de remplacer 82,3 par 77,6 dans la formule; d'où

$$Q' = + 56,8 - A'.$$

2. *Amalgames de potassium. — Première série.*

	PROPORTION centésimale du potassium.		RAPPORT équivalent.	A.		Q.		OBSERVATIONS.
				Cal				
I....	0,32 0,35	0,335	$Hg^{115}K$	36,8 34,9	35,80	+25,7	+26,2 (I et II)	Liquide.
II ...	0,34		"	34,7		+26,8		Liquide.
III...	0,65 0,65	0,65	$Hg^{51}K$	31,4 31,2	31,30	+30,2		Liquide mélangé de cristaux.
IV...	1,34 1,34	1,34	$Hg^{29}K$	27,8 27,8	27,80	+33,7		Pâteux.
V ...	2,00 1,70	1,85	$Hg^{20,8}K$	27,2 27,3	27,25	+,2		Solide.
VI...	1,98 2,02	2,00	$Hg^{19,2}K$	27,2 26,2	26,70	+34,8		Solide.
VII..	3,40 3,40	3,40	$Hg^{11}K$	31,2 32,4	31,80	+29,7		Solide.
VIII .	8,00 environ.		"	41,3 41,1	41,20	+20,3	+20,6 (VIII et IX)	Solide.
IX...	7,70 8,70	8,02	$Hg^{4,4}K$	40,9 40,5	40,70	+20,8		Solide.
X ...	11,90 11,80	11,85	$H^{3,9}K$	46,0 46,4	46,20	+15,3		Solide.

3. La chaleur de formation de ces amalgames suit une marche singulière; car elle augmente d'abord, passe par un maximum, pour diminuer ensuite. Ces variations sont dues à la dissolution d'un amalgame défini dans un excès de mercure liquide et à l'existence de plusieurs composés définis.

4. *Formation de l'amalgame cristallisé.* — Le maximum répond sensiblement à un amalgame cristallisé et défini, analysé par M. Crookewitt et par MM. Kraut et Popp (¹), lequel renferme 1,6 de potassium et répond à

(¹) *Gmelin-Jorgensen*, t. III, p. 849; 1874.

la formule $Hg^{24}K$ (en équivalents). Sa formation

$$Hg^{24} \text{ liquide} + K = Hg^{24}K, \text{ dégage : } +34^{Cal},2,$$

d'après les nombres V qui en sont les plus voisins.

Cette valeur se rapporte au mercure liquide. Si le mercure était regardé comme solide, d'après la chaleur de fusion donnée par Person, on aurait $+27^{Cal},5$ pour la chaleur de formation de l'amalgame cristallisé.

Ces valeurs sont considérables et comparables à celles des combinaisons formées en vertu d'affinités puissantes. Elles abaissent la chaleur d'oxydation du potassium dans son amalgame cristallisé à $+48^{Cal}$, nombre assimilable à la chaleur d'oxydation du manganèse.

On remarquera encore le grand nombre d'équivalents de mercure qui concourent à la formation de l'amalgame cristallisé. Le mercure semble jouer ici un rôle analogue à celui de l'eau dans les hydrates salins : rapprochement sur lequel on reviendra.

5. *Autres amalgames solides.* — Aucun autre amalgame cristallisé n'a été isolé jusqu'ici; mais les chaleurs de combinaison indiquent l'existence réelle de plusieurs composés de cette nature. Il suffit, pour s'en assurer, de ramener les valeurs de Q obtenues pour les amalgames VII, VIII, IX, X à celles qui auraient été obtenues avec des amalgames renfermant 24 Hg, en les multipliant par un rapport convenable, lequel se déduit de la deuxième colonne du Tableau. Si tous les amalgames étaient de simples mélanges mécaniques du composé défini $Hg^{24}K$ avec du potassium libre, on devrait obtenir un nombre constant; sinon les excès thermiques représenteront la chaleur dégagée par l'union de cet amalgame défini avec la dose de potassium additionnel. On peut faire ce calcul plus aisément, en traçant la courbe des quantités Q et en déduisant les chaleurs de formation des amalgames, fabri-

qués empiriquement en proportion définie. Je trouve ainsi :

$Hg^{12} + K = Hg^{12}K$..	$+30,3$ Cal,	d'où $Hg^{24}K + K = +26,4$ Cal,		
$Hg^{4} + K = Hg^{4}K$..	$+20,0$,	d'où $Hg^{12}K + K^{2} = +29,7$,	ou $+14,8$ Cal	pour K,
$Hg^{3} + K = Hg^{3}K$..	$+16,0$,	d'où $Hg^{4}K + \frac{1}{3}K = +1,3$,	ou $+4,0$	pour K.

Ainsi, l'addition du potassium à chacun de ces amalgames dégage encore de la chaleur. En outre, le dégagement ne présente pas une valeur proportionnelle au potassium ; ce qui traduit l'existence de plusieurs composés définis distincts. On sait que la fixation des premiers équivalents d'eau par un sel anhydre dégage plus de chaleur que celle des suivants ; il en est de même pour l'union des premiers équivalents de mercure avec le potassium. Chaque équivalent de mercure dégage au début $+5,3$, puis $+4,0$, puis $+1,3$, puis $+0,3$: décroissance qui met bien en évidence la formation successive de plusieurs composés.

Observons encore que la dernière quantité, relative aux amalgames les plus riches en mercure, est sensiblement la même que la chaleur de solidification du mercure : c'est encore là une relation approchée qui s'observe dans la formation des hydrates salins successifs, la chaleur de formation des hydrates les plus riches en eau, au moyen des hydrates moins riches, ne s'écartant guère de la chaleur de solidification de l'eau surajoutée.

Avant de discuter de plus près l'existence et la nature des amalgames définis, donnons les résultats obtenus avec le sodium.

6. *Amalgames de sodium.* — *Première série.*

	PROPORTION centésimale du sodium.		RAPPORT équivalent.	A.		Q.	OBSERVATIONS.
I.....	0,45 0,45	0,45	$Hg^{50}Na$	37,8 38,2	Cal 38,0	Cal 18,8	Liquide.
II	0,93 0,76	0,85	$Hg^{27}Na$	36,3 37,7	37,0	19,8	Demi-solide.
III....	1,90 1,87	1,88	$Hg^{12}Na$	35,2 35,2	35,2	21,1	Solide.
IV....	2,49 2,46	2,47	$Hg^{9,1}Na$	35,6 35,8	35,7	21,1	Solide.
V.....	4,50 5,10	4,80	$Hg^{4,6}Na$	38,8 38,9	38,8	18,0	Solide.
VI....	5,40 5,50	5,45	$Hg^{4}Na$	38,9 39,2	39,0	17,8	Solide.
VII...	10,00 environ.		$Hg^{2,07}Na$	46,5		10,3	Solide.

La *chaleur de formation des amalgames de sodium* suit une marche analogue à celle des amalgames de potassium; à cela près qu'elle est généralement moindre, surtout pour les amalgames riches en mercure. Elle se représente par une courbe analogue, laquelle passe de même par un maximum, situé au voisinage de 2 centièmes : ce phénomène est également dû à la dissolution d'un amalgame défini dans un excès de mercure et à l'existence de plusieurs composés définis.

7. *Formation de l'amalgame cristallisé.* — Le maximum répond à l'amalgame cristallisé, $Hg^{12}Na$, défini par MM. Kraut et Popp (*loc. cit.*, p. 857). La formation de cet amalgame

$$12\,Hg \text{ liquide} + Na = Hg^{12}Na, \text{ dégage : } +21,6;$$

si le mercure était solide, on aurait $+18,2$.

La chaleur d'oxydation du sodium dans son amalgame cristallisé se trouve réduite ainsi à $+56^{\text{Cal}}$.

Le rapport entre les chaleurs d'oxydation des amalgames alcalins et celle du zinc est à peu près le même que celui des forces électro-motrices des mêmes corps, mesurées par M. Edm. Becquerel.

8. *Autres amalgames solides.* — Leur existence peut être démontrée (mais non leur composition rationnelle) comme celle des composés potassiques.

En effet, on trouve les valeurs suivantes pour les alliages formés en proportion empirique :

$Hg^4 + Na = Hg^4Na$.. $+17^{\text{Cal}},8$, d'où $Hg^{12}Na + Na^2 = 31^{\text{Cal}},8$, ou $+15^{\text{Cal}},9$ pour Na,
$Hg^2 + Na = Hg^2Na$.. $+10,3$, d'où $Hg^4\,Na + Na = 2,8$.

On a encore

$$Hg^4Na + Hg^8 = Hg^{12}Na = +3,8;$$

valeur qui ne surpasse pas beaucoup la chaleur de solidification de Hg^8, soit $+2,2$.

Chacun des premiers équivalents de mercure uni au sodium dégage $+5,1$, puis $+3,7$, puis $+0,5$.

Le premier nombre est à peu près le même que pour le potassium, et le dernier est également voisin de la chaleur de solidification du mercure.

9. *Caractéristique des amalgames définis.* — Nous allons maintenant chercher à spécifier plus nettement les combinaisons multiples qui résultent de l'union du mercure avec le potassium et à en déterminer la formule à l'aide des méthodes thermiques; lesquelles vont nous fournir une caractéristique nouvelle des composés définis, applicable à une circonstance où les autres méthodes sont en défaut. Le principe en a déjà été signalé plus haut; mais il convient de préciser davantage.

Soient le mercure et le potassium, unis suivant un cer-

tain rapport empirique d'équivalence. Ajoutons à cet amalgame, défini ou non, une nouvelle dose de potassium : s'il ne se forme pas de nouveau composé défini et si le premier composé n'est pas modifié, il ne se dégagera pas de chaleur sensible; mais, s'il se forme un nouveau composé, il se dégagera en général une certaine quantité de chaleur. Cette quantité pourra être calculée de la manière suivante. Soient $n\text{Hg} + \text{K}$ et $n_1\text{Hg} + \text{K}$ deux amalgames formés avec des dégagements de chaleur respectifs Q et Q_1; soit $n_1 < n$. Pour évaluer l'effet de l'addition du potassium au premier amalgame, on rapportera le second au même poids de mercure; on aura ainsi

$$n\text{Hg} + \frac{n}{n_1}\text{K} \text{ dégage } \frac{n}{n_1}Q_1.$$

La chaleur dégagée par l'addition de $\left(\frac{n}{n_1} - 1\right)\text{K}$ au premier amalgame est donc égale à $\frac{n}{n_1}Q_1 - Q$.

Si l'on rapporte à son tour cette quantité au poids équivalent du potassium ($\text{K} = 39^{\text{gr}},1$) pour avoir une unité commune de comparaison, on trouve, en définitive,

$$\frac{n_1}{n - n_1}\left(\frac{n}{n_1}Q_1 - Q\right) = C.$$

Trois cas peuvent se présenter :

1° La quantité C sera nulle. Nous admettrons qu'il n'y a pas de combinaison.

2° Si C est constant, ou à peu près, pour une certaine série d'amalgames empiriques caractérisés par les rapports $n_1, n_2, n_3, \ldots$, nous conclurons que nous avons affaire à un second amalgame défini pendant cet intervalle.

3° Si entre deux rapports n_α et $n_{\alpha+1}$ on observe une variation brusque de la valeur de C, puis de nouvelles valeurs constantes pour les rapports $n_{\alpha+2}, n_{\alpha+3}, \ldots$, nous

aurons affaire à un troisième amalgame défini, dont il sera facile de calculer la composition.

Tel est le principe algébrique de la méthode. Elle exclut l'emploi des courbes, attendu qu'il s'agit ici de variations discontinues. Deux ordres de composés lui échappent cependant, savoir : les composés successifs formés avec des dégagements de chaleur identiques ; et les composés formés avec des dégagements de chaleur nuls.

Dans la pratique, il convient d'observer que ces conceptions représentent un état limite, pour lequel les composés successifs seraient absolument privés d'action thermique réciproque : ce qui n'est vrai qu'approximativement. En outre, si deux valeurs de n sont très voisines, les quantités de chaleur dégagées différeront peu et ne pourront servir utilement au calcul de C. Enfin, les erreurs des expériences étant multipliées par un certain coefficient dans le calcul, la méthode n'est pas fort sensible et les conclusions ne sont assurées que si les écarts thermiques sont notables.

Les expériences mêmes offrent des difficultés spéciales, dues à la promptitude avec laquelle les amalgames alcalins altèrent l'oxygène et l'humidité atmosphérique, ainsi qu'à leur défaut d'homogénéité, causes d'erreur dont les effets peuvent surpasser 3^{Cal} ou 4^{Cal}. On a indiqué plus haut (p. 446) les précautions à prendre pour éviter ces causes d'erreur, autant qu'il est possible.

10. Le Tableau suivant résume les déterminations, tirées de mesures dont j'ai exposé la marche à la page 446. Chaque nombre est déduit de même de deux ou trois essais ; mais les détails ayant été donnés plus haut pour un certain nombre d'essais, j'ai cru pouvoir les supprimer pour les autres, afin de simplifier.

POTASSIUM.			SODIUM.		
Rapport équivalent du mercure au métal : *n*.	Chaleur dégagée par la combinaison : Q.	Valeurs intermédiaires : C.	Rapport équivalent du mercure au métal : *n*.	Chaleur dégagée par la combinaison : Q.	Valeurs intermédiaires : C.
	Première série.			*Première série.*	
24,00	+34,2	+28,1	12,00	+21,6	+19,4
11,00	+29,7	+13,6	8,10	+21,1	+14,3
4,40	+20,6	+ 5,0	4,30	+17,9	+ 3,0
2,90	+15,3		2,10	+10,3	
	Deuxième série.			*Deuxième série.*	
24,00	+34,2	+28,6	12,00	+21,6	+21,9
16,10	+32,3	+25,0	8,25	+22,3	+10,9
12,40	+30,6	+28,0	5,67	+18,7	+10,4
8,70	+29,8	+19,3	4,40	+16,8	+ 9,5
5,70	+26,2	+ 5,9	3,54	+15,3	− 2,2
4,80	+23,0	+ 5,9	3,06	+12,5	//
3,44	+17,6	//	2,60	+12,7	//
//	//		2,25	+12,1	

D'après ce Tableau, l'addition progressive du potassium à l'amalgame cristallisé, $Hg^{24}K$, dégage une quantité de chaleur sensiblement constante, pour un poids donné de métal alcalin, jusqu'à ce que l'on ait formé l'amalgame $8,7\,Hg + K$.

De 8,7 à 5,7 la chaleur varie, pour redevenir constante de 5,7 à 2,9 et au delà. Il existe donc au moins deux autres amalgames définis.

Un calcul de proportion, facile à exécuter à l'aide de chacune des deux différences 13,6 et 19,3 (ce qui fournit en outre une vérification), montre que l'un de ces amalgames offre une composition voisine de Hg^8K et dégage par sa formation + 29,3, le mercure étant liquide; ou + 27,1, le mercure étant solide. Ce dernier chiffre est le même

que pour l'amalgame $Hg^{24}K$, calculé depuis le mercure solide.

Quant au troisième amalgame, les données actuelles ne sont pas suffisantes pour en calculer la formule. Nous savons seulement que chaque partie de potassium surajoutée au précédent dégage $+5,6$ environ; c'est-à-dire cinq fois moins de chaleur que lors de la première combinaison.

Ainsi, à partir du mercure solide,

$Hg^{24}+K$ dégage....................	$+27,5$
$Hg^{8}+K$ »	$+27,1$

L'existence des amalgames $Hg^{16}K$ et $Hg^{12}K$ n'est pas invraisemblable : leur formation dégagerait la même quantité de chaleur que celle des précédents, depuis le mercure *solide*.

De même pour le sodium, la chaleur dégagée par l'addition de ce métal à l'amalgame cristallisé $Hg^{12}Na$ est sensiblement constante jusqu'à 8,1 Hg; elle est aussi constante, mais avec une valeur moindre, de 8,1 à 3,5 Hg. Au-dessous, elle est comprise dans les limites d'erreur; le calcul fournissait de petites valeurs, tantôt positives, tantôt négatives. On en conclut l'existence de deux autres amalgames définis, voisins des formules Hg^8Na et Hg^7Na^2 (¹), et dégageant respectivement $+21^{Cal},0$ et $+15^{Cal},2\times 2$, par leur formation depuis les éléments.

A partir du mercure solide, on aurait donc :

$Hg^{12}+Na$ dégage................	$+18,2$
$Hg^{8}+Na$ »	$+18,8$
$Hg^{7}+Na^{2}$ »	$+14,0\times 2$

On remarquera que les deux premiers amalgames du sodium, de même que les deux premiers amalgames du

(¹) Peut-être la formule Hg^4Na conviendrait-elle mieux pour ce dernier amalgame.

potassium, sont formés sensiblement avec un même dégagement de chaleur depuis le mercure solide, et le troisième amalgame avec un dégagement de chaleur moindre. Cette constance n'existe d'ailleurs que pour les combinaisons rapportées à l'état solide de tous les composants. Autrement, on aurait en plus la chaleur de solidification du métal liquide. C'est là une nouvelle justification de l'état solide, exigé comme terme général de comparaison thermique pour les réactions chimiques. Observons encore que l'addition du mercure solide aux amalgames contenant déjà plusieurs équivalents de ce métal dégage des quantités de chaleur faibles ou nulles; précisément comme l'addition de l'eau solide aux hydrates salins, qui renferment déjà plusieurs équivalents d'eau. Presque toute la chaleur, c'est-à-dire presque tout le travail, a été développé lors de la combinaison formée suivant les moindres rapports : c'est là un nouveau rapprochement entre les hydrates salins et les alliages métalliques.

11. Il résulte des mesures exposées ci-dessus que la chaleur d'oxydation des amalgames riches en potassium l'emporte sur celle des amalgames riches en sodium, l'écart étant analogue à celui des métaux alcalins eux-mêmes. Mais il n'en est pas de même pour les amalgames les plus riches en mercure, la chaleur de formation de tels amalgames de potassium l'emportant au contraire sur celle des amalgames de sodium correspondants, d'une quantité qui s'élève à $+8^{Cal},6$ pour $Hg^{12}K$ comparé à $Hg^{12}Na$, et même à $+12^{Cal},6$ pour $Hg^{24}K$ comparé à $Hg^{12}Na$; tandis que la chaleur d'oxydation du potassium surpasse en sens inverse et seulement de $+4,7$ celle du sodium. Il en résulte que la chaleur d'oxydation du potassium amalgamé peut être réduite à $+48^{Cal}$, celle du sodium étant $+56^{Cal}$ dans des conditions analogues. En d'autres termes, *les affinités relatives des deux métaux alcalins libres pour l'oxygène sont interverties dans leurs amalgames.*

Par là se trouve expliquée une anomalie singulière, découverte par MM. Kraut et Popp, à savoir *le déplacement du potassium dans la potasse dissoute par le sodium amalgamé :* déplacement qui s'opère peu à peu et en totalité, en donnant naissance précisément à l'amalgame cristallisé $Hg^{24}K$, le seul qui puisse subsister quelque temps en présence de l'eau.

Ce déplacement est la conséquence nécessaire de la perte d'énergie plus grande subie par le potassium dans la formation de l'amalgame. Les affinités des métaux alcalins combinés au mercure sont donc réellement inverses des affinités des mêmes éléments libres : la chose arrive de la même manière et pour les mêmes raisons thermiques que j'ai invoquées pour expliquer les déplacements inverses des éléments halogènes, selon qu'ils sont libres ou bien combinés avec l'hydrogène ([1]).

SUR LES POUVOIRS ABSORBANT ET ÉMISSIF DES FLAMMES ET SUR LA TEMPÉRATURE DE L'ARC VOLTAIQUE;

PAR M. F. ROSSETTI.

PREMIÈRE PARTIE.

POUVOIRS ABSORBANT ET ÉMISSIF DES FLAMMES.

---

§ I. — *Méthode employée dans ces recherches.*

Dans les recherches sur le rayonnement des flammes aussi bien que dans celles faites pour déterminer la température de l'arc voltaïque, du pôle positif et du pôle

---

([1]) *Essai sur la Mécanique chimique,* t. II, p. 538.

négatif des charbons au moment où ils produisent la lumière électrique, j'ai employé le même moyen et les mêmes instruments qui m'ont servi à mesurer la température du Soleil ([1]). Je rappellerai ici que la méthode consiste à recueillir sur la face d'une pile thermo-électrique placée à une distance convenable les rayons envoyés par une surface rayonnante d'une grandeur déterminée et à mesurer l'effet thermique produit par ce rayonnement à l'aide d'un galvanomètre à réflexion très sensible de Wiedemann. L'effet thermique est représenté par la lecture du nombre des divisions sur l'échelle galvanométrique. La température s'en déduit par la formule

$$\text{(A)} \qquad Y = mT^2(T-\theta) - n(T-\theta),$$

que j'ai établie dans mon précédent Mémoire; Y indique la lecture galvanométrique, T la température absolue du corps chaud rayonnant, θ la température également absolue de l'enceinte où est placée la pile thermo-électrique, m et n deux valeurs constantes qui dépendent de la sensibilité de la pile et du galvanomètre. Avec les instruments que j'ai employés, ces deux valeurs étaient

$$\log m = 1,2466088 - 10,$$
$$\log n = 5,5254189 - 10,$$

à la condition que la pile thermo-électrique soit placée à une distance du disque rayonnant égale à 107,17 fois son diamètre, afin que le corps apparaisse à la face de la pile sous un angle visuel de $32'3'',6$, comme celui du Soleil.

Je viens de dire que, dans ces recherches, j'ai employé les mêmes instruments; en conséquence, la formule (A) avec lesdites valeurs de m et n est applicable à ces expé-

---

([1]) Soit pour l'exposé de cette méthode, soit pour la description des instruments, je dois me reporter à ce que j'ai déjà dit dans mon Mémoire intitulé *Recherches expérimentales sur la température du Soleil* (*Annales de Chimie et de Physique*, juin 1879, et *Accad. R. dei Lincei*, 1878).

riences. Je dois cependant ajouter que par un petit écartement de l'aimant, qui, dans la boussole de Wiedemann, a pour but d'affaiblir la force directrice du magnétisme de la Terre, on a augmenté la sensibilité de la boussole dans le rapport de 0,933 à 1, de sorte que les lectures Y_1, que l'on fait maintenant sur cette boussole, doivent être multipliées par 0,933 pour en avoir les valeurs de Y à introduire dans la formule, c'est-à-dire qu'on a

$$Y = Y_1 \times 0,933.$$

Je remarquerai que la formule (A) exige que la surface rayonnante soit douée du pouvoir émissif maximum, comme le noir de fumée.

§ II. — *Expériences sur les flammes bleu pâle.*

Les expériences ont été faites sur les flammes bleu pâle que l'on obtient avec les brûleurs de Bunsen; seulement, en place des brûleurs ordinaires, je fis usage des brûleurs à éventail. Ces brûleurs sont très utiles dans ces expériences, parce qu'ils donnent une grande étendue de la flamme limitée par des surfaces presque parallèles, et, par conséquent, on peut connaître avec une précision suffisante l'épaisseur de la flamme dont on mesure le rayonnement et de laquelle on cherche à déterminer la transparence et l'absorption qu'elle exerce sur les rayons provenant d'une autre flamme placée en arrière.

Un écran métallique à double paroi, percé d'un trou circulaire de $0^m,01$ de diamètre, était placé entre la pile thermo-électrique et la flamme à une très petite distance de celle-ci, de façon que chaque élément de la pile thermo-électrique recevait un faisceau de rayons envoyés par une équivalente partie de la flamme. Les flammes à éventail avaient une étendue d'au moins 15^{cq} sur chaque face. En conséquence, si la distance de la pile au dia-

phragme restait invariable, en vertu de la loi inverse des carrés de distances, l'effet thermique produit par le rayonnement demeurait constant, même alors que la flamme était transportée à des distances différentes, au delà du même diaphragme, pourvu que le champ limité par le trou du diaphragme apparût entièrement occupé par la flamme à chacun des éléments composant la pile thermo-électrique. En effet, chaque élément de la pile recevait les rayons provenant d'une partie de la flamme, dont le volume était sensiblement égal au volume du tronc de cône que l'on obtient en prolongeant le cône qui a pour sommet le centre de la pile et pour base le trou circulaire du diaphragme, jusqu'à couper les deux surfaces antérieure et postérieure de la flamme. Il en résultait que l'effet thermique, produit séparément par deux flammes à éventail d'*égale épaisseur*, était presque toujours le même, quoique les deux flammes fussent placées l'une après l'autre à des distances différentes du diaphragme et de la pile. Si quelquefois il y avait quelque différence, la cause en était une petite différence éventuelle entre l'épaisseur des deux flammes.

J'ai cherché cependant à avoir des flammes d'égale épaisseur, qui, mesurée avec l'exactitude la plus grande possible, était $0^{m},01$.

Je dirai maintenant comment on peut obtenir facilement les flammes bleu pâle à éventail et comment on peut, entre certaines limites, en varier l'épaisseur. Si sur le tube d'un brûleur ordinaire de Bunsen, qui donne la flamme très peu éclairante, bleu pâle et très chaude connue par tout le monde, on ajoute un tuyau métallique ayant la forme d'éventail avec les lèvres distantes de $0^{m},005$ ou $0^{m},006$, on obtiendra une flamme à éventail ayant l'épaisseur d'environ $0^{m},01$, et l'on parvient ensuite à avoir l'épaisseur exacte de $0^{m},01$ en modifiant légèrement la distance des lèvres de l'ajutage métallique.

Après avoir ainsi préparé les brûleurs sur lesquels on voulait expérimenter, on commençait à mesurer avec la boussole de Wiedemann l'effet thermique produit par le rayonnement de la flamme la plus voisine du diaphragme, que nous appellerons *première flamme*, et, après, on mesurait l'effet thermique produit par le rayonnement de la flamme plus éloignée, que nous appellerons *deuxième flamme*; enfin l'on mesurait l'effet thermique produit par le rayonnement simultané des deux flammes, que l'on trouvait toujours plus petit que la somme des deux effets thermiques séparés.

Évidemment la différence représente l'effet de l'absorption exercée par la première flamme sur les rayons provenant de la deuxième, et, par conséquent, il est facile de calculer le rapport entre la différence observée et l'intensité du rayonnement de la deuxième flamme, rapport qui représente *le coefficient d'absorption de la première flamme* sur les rayons provenant de la deuxième; en retranchant de l'unité la fraction obtenue, on a *le coefficient de transparence de la même flamme*.

Le plus grand nombre d'expériences ont été faites sur des flammes d'égale épaisseur; cependant, il n'a pas toujours été possible de satisfaire à cette condition, qui, du reste, n'est pas nécessaire.

Avant de transcrire les résultats obtenus dans ces expériences, je dois remarquer que dans le plus grand nombre on a fait usage du diaphragme avec le trou circulaire de $0^m,010$ de diamètre. Mais, dans les expériences du 24 et du 25 avril, le trou du diaphragme employé était tellement grand et si rapproché de la pile, que la flamme tout entière pouvait envoyer ses rayons sur la face de la pile; par conséquent, dans les expériences de ces deux jours, l'intensité du rayonnement de chaque flamme était beaucoup plus grande, et sensiblement plus intense l'effet

produit par la première flamme plus rapprochée de la pile que l'effet donné par la deuxième plus éloignée.

JOUR de l'expérience.	RAYONNEMENT.			1 + 2.	DIFFÉ-RENCE.	ABSORP-TION.	TRANSPA-RENCE.
	1re flamme.	2e flamme.	Deux flammes 1 et 2.				
7 mai...	12,5	12,5	23,5	25,0	1,5	0,120	0,880
9 » ...	38,0	37,5	71,5	75,5	4,0	0,106	0,894
21 » ...	7,0	8,0	14,0	15,0	1,0	0,125	0,875
» » ...	15,0	15,5	28,5	30,5	2,0	0,129	0,871
28 avril..	37,0	33,8	66,1	70,8	4,7	0,139	0,861
26 » ..	38,2	35,0	68,0	73,2	5,2	0,149	0,851
» » ..	38,8	35,6	69,2	74,4	5,2	0,146	0,854
24 » ..	163,25	141,0	286,0	304,2	18,2	0,129	0,871
» » ..	141,0	98,0	228,0	239,0	11,0	0,112	0,888
25 » ..	170,5	144,0	297,5	314,5	17,0	0,118	0,882
» » ..	170,5	96,5	254,0	267,0	13,0	0,134	0,866
» » ..	144,0	86,5	219,5	230,5	11,0	0,127	0,873
» » ..	96,5	69,0	158,5	165,5	7,0	0,101	0,899
					Moy..	0,130	0,870

Donc une flamme peu lumineuse (bleu pâle) ayant $0^{m},01$ d'épaisseur absorbe $\frac{13}{100}$ des rayons provenant des autres flammes, c'est-à-dire que de l'ensemble des rayons envoyés par une flamme à travers une autre flamme de même nature, ayant l'épaisseur de $0^{m},01$, seulement $\frac{87}{100}$ peuvent arriver au delà, ou, ce qui revient au même, *les coefficients d'absorption et de transparence pour les flammes* peu lumineuses des brûleurs de Bunsen *sous l'épaisseur de* $0^{m},01$ sont respectivement représentés par les nombres 0,13 et 0,87 (1).

(1) J'avais déjà terminé mes expériences, lorsque j'eus l'occasion de lire les études de M. Allard *Sur la transparence des flammes lumineuses.* Ses

§ III. — *Calcul de l'intensité du rayonnement thermique des flammes bleu pâle.*

Nous allons maintenant calculer la valeur du rayonnement thermique envoyé par une flamme ayant $0^m,01$ d'épaisseur et limitée par un diaphragme dont le trou circulaire a le diamètre de $0^m,01$, et qui est placé à la distance de $1^m,0717$ de la face de la pile qui reçoit le rayonnement.

Le pouvoir émissif des flammes est tellement petit, que, pour avoir une déviation suffisante à la boussole, il faut placer la pile à une petite distance du diaphragme. Mais les valeurs des deux constantes m et n de ma formule ont été calculées, comme il a été dit, en supposant que la face de la pile soit placée à une distance 107,17 fois plus grande que le diamètre du disque rayonnant. Il a fallu donc faire les calculs de réduction pour chaque expérience. Ici on en calculera seulement une.

La déviation obtenue dans l'expérience du 7 mai fut $12^{div},5$ lorsque la pile était placée à $0^m,134$ du diaphragme, dont le diamètre était $0^m,010$. Si la pile eût été placée à la distance $10 \times 0^m,10717$, la déviation aurait été

$$12,5\left(\frac{134}{1071,7}\right)^2 = 0,1954;$$

mais, puisque la sensibilité actuelle de la boussole est plus grande que celle considérée dans la formule dans le rapport de 1 à 0,933, on aurait eu la déviation

$$Y = 0,1954 \times 0,933 = 0,1823,$$

---

expériences sont relatives au rayonnement lumineux, et, par conséquent, ont été faites par une méthode optique. Pour $0^m,01$ d'épaisseur, il a trouvé que le coefficient de transparence était représenté dans trois séries d'expériences par les nombres 0,72; 0,80; 0,86. *Voir* l'*Intensité et la portée des Phares*, par M. E. Allard. Paris; 1876.

c'est-à-dire qu'une partie de la flamme correspondant au tronc de cône dont la base circulaire antérieure a $0^m,01$ de diamètre, dont la hauteur ou distance des deux bases est de même $0^m,01$, envoie un tel rayonnement thermique, que, mesuré avec ma pile thermo-électrique placée à la distance de $1^m,0717$ et reliée à ma boussole de Wiedemann dans les conditions de sensibilité que celle-ci avait lorsqu'ont été déterminées les valeurs des constantes de la formule, il est représenté par

$$Y = 0,1823.$$

On a fait un grand nombre d'expériences dans différentes journées, en variant les distances de la pile, mais ayant soin de maintenir constante la pression du gaz, et par conséquent constante aussi l'épaisseur de la flamme, qui était de $0^m,01$. Comme valeur moyenne de dix-huit déterminations, on a eu

$$Y = 0,1882,$$

valeur dont nous ferons usage bientôt.

§ IV. — *Expériences sur les flammes lumineuses blanches.*

De semblables expériences ont été faites sur les flammes du gaz éclairant pour en déterminer le degré de transparence et l'absorption qu'elles exercent sur le rayonnement thermique provenant des flammes de même nature. Les flammes expérimentées étaient à éventail, dites à papillon. On en plaça deux l'une auprès de l'autre. Chacune était protégée latéralement par une boîte métallique, à base rectangulaire, ouverte en bas et en haut. Les deux faces parallèles à la flamme étaient séparées par la distance de $0^m,04$, et la flamme restait tranquille au milieu.

Dans chacune de ces deux faces il y avait un trou circulaire de différentes grandeurs; le diamètre du trou anté-

rieur était plus petit que celui du trou postérieur. Ainsi il n'y avait à craindre aucune réflexion sur la face postérieure.

Puisqu'il y avait deux flammes, et par conséquent deux boîtes, il y avait aussi quatre trous dont les centres étaient alignés sur la même horizontale; le premier avait son diamètre égal à $0^m,01$, les autres successivement croissants, de sorte que, en se plaçant dans le lieu occupé par la pile thermo-électrique et en regardant à travers le premier trou, tout le champ apparaissait libre lorsque aucune flamme n'était allumée, et complètement éclairé lorsque l'une ou l'autre des flammes, ou toutes les deux, envoyaient leurs rayons. On eut le soin de placer ces flammes à une hauteur propre à faire apparaître dans le champ leur partie blanche très lumineuse, et, pour y parvenir, on a pris comme flamme postérieure une flamme à papillon de plus grandes dimensions. Un écran métallique à double paroi, muni de trous d'une largeur convenable, protégeait la pile thermo-électrique contre le rayonnement de la surface antérieure de la boîte métallique.

Nous rapporterons ici une seule expérience, quoique nous en ayons fait un grand nombre, qui toutes nous ont donné un résultat presque identique. La pile était placée à la distance de $0^m,117$ du premier trou circulaire, ayant $0^m,01$ de diamètre, et l'on eut à la boussole les déviations suivantes :

	Divisions.
Première flamme.	21,25
Deuxième »	21,75
Première et deuxième flammes ensemble. . .	41,75

S'il n'y avait eu aucune absorption, le rayonnement total des deux flammes aurait déterminé à la boussole une déviation égale à $43^{div},0$. Par conséquent, l'absorption produite par la première flamme sur les rayons provenant

de la deuxième est représentée par

$$\frac{1,25}{21,75} = 0,057,$$

et la transparence de la flamme est donnée par le nombre

$$0,943.$$

Donc, si le rayonnement thermique provenant d'une flamme du gaz d'éclairage ayant une intensité égale à 1000 traverse une flamme de même nature, d'épaisseur égale à celle de la flamme soumise à l'expérience, à l'émission il serait réduit à l'intensité 943, et une quantité du rayonnement égale à 57 serait absorbée par la même flamme.

Il faut donc connaître avec une précision suffisante l'épaisseur de la flamme. Après bien des tâtonnements, le moyen le plus convenable nous a paru le suivant. On prend un cylindre très mince de graphite (parmi les plus minces de ceux qui servent de crayons) et on l'introduit en direction normale à la partie blanche très éclairante de la flamme dont on a mesuré le rayonnement. En le maintenant immobile pendant quelques instants, ayant soin aussi que la flamme reste immobile, il se couvre d'un anneau de noir de fumée, dont la largeur correspond à l'épaisseur de la flamme, de sorte que, en le retirant rapidement ou mieux en éteignant la flamme, on a ensuite le moyen très commode de mesurer par l'anneau de noir de fumée l'épaisseur cherchée de la flamme. Bien des mesures très concordantes donnèrent la valeur moyenne de $0^m,004$.

Ainsi, pour une flamme lumineuse ayant l'*épaisseur de* $0^m,004$, le *coefficient d'absorption* exercée sur les rayons envoyés par des flammes de même nature est représenté par le nombre

$$0,057,$$

et la *transparence* par le nombre

$$0,943.$$

§ V. — *Évaluation de l'intensité du rayonnement thermique des flammes blanches du gaz d'éclairage.*

Avec les données expérimentales contenues dans le précédent paragraphe, on trouve facilement que, si la pile thermo-électrique eût été placée à $1^m,0717$ de distance du premier trou, ayant le diamètre de $0^m,01$, et si la boussole avait conservé sa sensibilité primitive, les déviations 21,25 et 21,75, c'est-à-dire en moyenne 21,50, auraient eu la valeur 0,24. La moyenne d'autres expériences est égale à 0,25, et la moyenne d'autres encore 0,26. Ainsi, comme expression de l'énergie thermique du rayonnement envoyé par une partie de la flamme du gaz d'éclairage ayant l'épaisseur de $0^m,004$ et satisfaisant aux conditions sus-indiquées (c'est-à-dire que l'expérience soit faite sur la partie plus éclairante blanche de la flamme, et que cette partie ait une telle grandeur, qu'on la voie du centre de la pile sous l'angle de $32'3'',6$), on peut adopter la valeur $Y = 0,25$.

§ VI. — *Formule qui représente l'intensité du rayonnement d'une flamme en fonction du coefficient de transparence et de son épaisseur.*

Il est évident que, lorsque l'épaisseur de la flamme croît, l'intensité de son rayonnement augmente aussi ; mais en même temps l'absorption et la transparence varient. Il faut donc chercher une formule qui puisse exprimer l'intensité du rayonnement en fonction du coefficient de transparence et de l'épaisseur de la flamme.

Dans ce but, on peut regarder la masse gazeuse éclairante comme partagée en minces couches cylindriques d'épaisseur infiniment petite : en appelant s la section, $s\,dx$ sera le volume élémentaire, x étant sa distance à la surface antérieure de la flamme (celle qui regarde la pile thermo-électrique). Si l'on appelle i l'intensité de rayonnement

thermique envoyé par l'unité de volume de la masse gazeuse rayonnante, $is\,dx$ sera l'intensité du rayonnement de ce volume élémentaire. Mais les rayons envoyés par celui-ci, avant de sortir de la flamme, doivent traverser la couche antérieure x, et, si k représente le coefficient de transparence, le rayonnement du volume élémentaire à l'émersion de la flamme serait réduit à la valeur

$$is\,dx\,k^x.$$

L'intensité du rayonnement total de la flamme, dont l'épaisseur est ε, sera

$$\mathrm{Y} = \int_0^\varepsilon isk^x\,dx,$$

c'est-à-dire

$$\mathrm{Y} = is\,\frac{1 - k^\varepsilon}{-\log k},$$

formule qui a été déjà donnée par M. Allard.

En posant, pour abréger, $is = a$, on a

$$\text{(B)} \qquad \mathrm{Y} = a\,\frac{1 - k^\varepsilon}{-\log k}.$$

§ VII.

On va maintenant faire l'*application de cette formule aux expériences.*

(*a*) *Flamme bleu pâle.*

Pour $\varepsilon = 0^{\mathrm{m}},01$ on a eu

$$k = 0,87, \quad \mathrm{Y}_1 = 0,1882.$$

On obtient très facilement

$$a = 0,20153.$$

La même formule donne les valeurs de Y pour une épaisseur quelconque :

Pour $\varepsilon = 0^{m},01$.......... $Y_2 = 0,3519$
Pour $\varepsilon = 0^{m},03$.......... $Y_3 = 0,4952$

Les expériences faites sur le rayonnement simultané de deux et de trois flammes, ayant chacune l'épaisseur de $0^{m},01$ et disposées comme il a été dit au § II, ont donné, comme résultat moyen de six expériences,

$$Y_2 = 0,354 \quad \text{et} \quad Y_3 = 0,493,$$

ce qui prouve que la formule (B) représente très bien le phénomène.

(b) Flammes lumineuses blanches.

Pour les flammes lumineuses du gaz d'éclairage ayant $0^{m},004$ d'épaisseur, nous avons trouvé, au § IV,

$$Y = 0,25, \quad k_1 = 0,943.$$

De la formule (B), en prenant provisoirement pour unité l'épaisseur de $0^{m},004$, on tire

$$a_1 = 0,25741.$$

Afin de pouvoir comparer ces résultats à ceux que l'on a obtenus pour les flammes bleues, il sera utile d'évaluer la valeur du coefficient de transparence k d'une flamme lumineuse blanche ayant l'épaisseur de $0^{m},01$. On l'obtient facilement par la relation

$$0,943 = k^{0,4},$$

qui donne

$$k = 0,8635,$$

et de la formule (B) on déduit

$$a = 0,6435.$$

Donc le coefficient de transparence d'une flamme du gaz

d'éclairage ayant $0^m,01$ d'épaisseur pour le rayonnement thermique provenant d'une flamme de même nature est représenté par le nombre 0,8635, presque identique à la valeur 0,87 que nous avons trouvée pour les flammes bleues du même gaz brûlé dans les becs de Bunsen.

Il paraît donc légitime de dire que *les flammes lumineuses blanches du gaz d'éclairage et les flammes très peu lumineuses bleues du même gaz, à égalité d'épaisseur, sont également transparentes pour le rayonnement thermique provenant respectivement de flammes de même nature.*

Et en se rappelant que M. Allard, dans une de ses séries d'expériences, a trouvé que le coefficient de transparence *optique* des flammes lumineuses était représenté par la valeur 0,86, on est tenté de conclure à l'*égalité de transparence thermique et optique des flammes,* qu'elles soient beaucoup ou très peu éclairantes, pourvu que les rayons qui les traversent soient envoyés par des flammes de même nature. La valeur du coefficient de transparence, pour l'épaisseur de $0^m,01$, serait en moyenne 0,865.

§ VIII. — *Pouvoir émissif thermique des flammes.*

Lorsque l'épaisseur ε des flammes augmente, l'intensité Y du rayonnement croît aussi nécessairement. A cause de l'absorption, les accroissements d'intensité deviennent toujours moindres, comme l'indique la formule (B), et les valeurs de Y_ε tendent vers une limite qui, en pratique, est bientôt atteinte, quoique, en théorie, elle ne puisse l'être que lorsque l'épaisseur ε est devenue infinie. Pour donner une idée de la rapidité avec laquelle, en augmentant l'épaisseur de la flamme, les valeurs de l'intensité du rayonnement s'approchent de la valeur limite, les valeurs suivantes, déduites de la formule (B), suffiront.

ÉPAISSEUR de la flamme en centimètres.	INTENSITÉ du rayonnement thermique Y_ε.	
	Flammes lumineuses blanches.	Flammes bleues peu lumineuses.
1	0,5985	0,1882
2	1,1150	0,3519
8	3,0230	0,9726
10	3,3750	1,0880
20	4,1520	1,3590
80	4,38436	1,4476
100	4,3844	1,4477
∞	4,3844	1,4477

Du Tableau précédent il résulte évidemment qu'une flamme ayant l'épaisseur de 1^m a déjà pratiquement atteint la limite de l'intensité *maxima* de son rayonnement, puisque, en augmentant l'épaisseur, on n'a pas une augmentation sensible dans l'intensité. Il s'ensuit qu'une flamme ayant une épaisseur de 1^m, ou plus grande encore, est athermique pour tous les rayons provenant d'une flamme de même nature. Pour les flammes lumineuses blanches du gaz d'éclairage, la limite du maximum d'intensité est égale à 4,3844, et pour les flammes bleues des brûleurs de Bunsen, elle a la valeur 1,4477.

Cela signifie que, si l'on avait deux de ces flammes d'épaisseur infinie (ou, sans qu'il y ait une différence sensible, seulement d'une épaisseur de 1^m ou au delà), leur rayonnement thermique, envoyé sur ma pile thermo-électrique, produirait dans ma boussole de Wiedemann les déviations exprimées par ces deux nombres, pourvu que, en avant des flammes, on ait placé un diaphragme muni d'un trou circulaire, que la pile thermo-électrique soit placée à une distance 107,17 fois plus grande que le diamètre du trou et que la largeur de la flamme soit telle que, en la regardant

d'un point quelconque de la face extérieure de la pile, elle remplisse tout le champ correspondant au trou, c'est-à-dire qu'elle apparaisse sous l'angle de $32'3'',6$.

Maintenant nous pouvons chercher quelle température devrait avoir un disque de noir de fumée placé à une distance de la pile thermo-électrique 107,17 fois plus grande que son diamètre pour produire un rayonnement thermique ayant une intensité égale au maximum du rayonnement des flammes lumineuses blanches du gaz d'éclairage, c'est-à-dire ayant l'intensité $Y = 4,3844$.

De la formule (A), en supposant que la température ambiante soit 15° C. et que, par conséquent, on ait $\theta = 288$, on obtient

$$t = 1188° \text{ C.}$$

Dans mon Mémoire *Sur la température des flammes* [1], on lit que « les flammes lumineuses à éventail dans la mince couche extérieure bleue ont une température de 1300° C. environ ; mais dans la couche intérieure lumineuse blanche la température est d'environ 1150° C. ».

La température moyenne de la flamme dans laquelle la couche intérieure lumineuse est beaucoup plus large que la couche bleue dont elle est enveloppée doit être plus voisine de 1150° C. que de 1300° C., et par conséquent très proche des 1188° obtenus par la formule.

Il me semble donc que l'on peut admettre que le rayonnement thermique d'une flamme lumineuse blanche (qui produit un spectre continu) d'épaisseur infinie soit égal en intensité au rayonnement d'une surface solide ayant le maximum de pouvoir émissif, située à la place occupée par la surface antérieure de la flamme et ayant la même étendue.

Je propose d'appeler *pouvoir émissif thermique absolu*

---

(1) *Atti del R. Istituto Veneto*, vol. III; 1877.

d'une flamme le rapport entre l'intensité du rayonnement d'une flamme de même nature et d'épaisseur infinie et l'intensité du rayonnement thermique envoyé par une surface solide ayant le maximum de pouvoir émissif, de même grandeur et de même situation que la surface antérieure de la flamme, et une température égale à la température moyenne de la même flamme.

Nous avons vu que, pour la flamme lumineuse blanche du gaz d'éclairage, $Y = 4,344$ représente l'intensité du rayonnement si l'épaisseur est infinie, et que la même valeur représente aussi l'intensité du rayonnement envoyé par un disque de noir de fumée ayant la même grandeur et la température de 1188°, que l'on peut, avec raison, supposer égale à la température moyenne de la flamme. Il s'ensuit que *le pouvoir émissif thermique absolu* des flammes lumineuses blanches *est égal à l'unité.*

Quant aux flammes bleues du brûleur de Bunsen, le maximum du rayonnement qui correspond à l'épaisseur infinie est $Y_\infty = 1,4477$.

Dans le même Mémoire *Sur la température des flammes,* au § III, on lit que la température de la couche intérieure violette est d'environ 1250° C. Un disque de noir de fumée ayant la même température enverrait un rayonnement dont l'intensité serait

$$Y = 4,4969,$$

valeur que l'on obtient très facilement de la formule (A).

On a donc

$$\frac{Y_\infty}{Y_1} = \frac{1,4477}{4,4969} = 0,3219.$$

Le *pouvoir émissif thermique absolu des flammes bleues données par les brûleurs de Bunsen* est donc représenté par la fraction

$$0,3219.$$

Le *pouvoir émissif thermique relatif* pour une flamme d'une épaisseur déterminée ε sera exprimé par le rapport entre l'intensité du rayonnement de la flamme et l'intensité du rayonnement d'une surface de noir de fumée ayant égale température. On peut aussi avoir la valeur qui représente le pouvoir émissif thermique relatif à une flamme d'épaisseur déterminée ε, en cherchant avant tout le rapport entre l'intensité de son rayonnement et l'intensité de celui qui correspond au maximum (c'est-à-dire au rayonnement de la flamme d'épaisseur infinie) et en multipliant ce rapport par le nombre qui exprime le pouvoir émissif thermique absolu pour cette espèce de flammes.

Cherchons, pour en donner un exemple et parce que le résultat nous sera utile par la suite, quel est le pouvoir émissif relatif d'une flamme bleue ayant l'épaisseur

$$\varepsilon = 0^{m},04.$$

De la formule

$$Y_{\varepsilon} = a \frac{1 - k^{\varepsilon}}{-\operatorname{logh} k},$$

dans laquelle

$$k = 0,87, \quad a = 0,20153,$$

on obtient

$$Y_{0,4} = 0,07844,$$

et l'on aura

$$\frac{Y_{0,4}}{Y_{\infty}} = \frac{0,07844}{1,4477} = 0,05418.$$

Le pouvoir émissif absolu pour cette espèce de flammes a été trouvé égal à 0,3219.

Donc le pouvoir émissif relatif, pour une flamme bleue ayant $0^{m},004$ d'épaisseur, est représenté par le produit

$$0,05418 \times 0,3219 = 0,01744.$$

Il est évident que l'on serait parvenu à la même valeur en prenant le rapport entre le rayonnement $Y_{0,4} = 0,07844$

de la flamme ayant l'épaisseur $\varepsilon = 0^m,04$ et le rayonnement $Y = 4,4969$ d'un disque de noir de fumée ayant la température moyenne de la flamme, qui est de 1250° C.

Une flamme peu lumineuse bleue, ayant l'épaisseur de $0^m,004$, envoie un rayonnement thermique qui est environ $\frac{17}{1000}$ de l'intensité du rayonnement envoyé par une surface solide possédant le maximum de pouvoir émissif et une température égale à la moyenne de la flamme, c'est-à-dire que le noir de fumée à égalité de température envoie un rayonnement qui est $\frac{1}{0,01744} = 57,73$ fois plus intense que celui émis par ladite flamme.

Si la flamme eût été lumineuse blanche, comme celle du gaz d'éclairage, et son épaisseur de même $\varepsilon = 0^m,004$, l'intensité du rayonnement aurait été

$$Y_{0,4} = 0,25,$$

tandis que le noir de fumée, à la température de 1188° C., température moyenne de la flamme, donnerait

$$Y = 4,384.$$

Le pouvoir émissif relatif d'une flamme lumineuse blanche ayant l'épaisseur $\varepsilon = 0^m,004$ est, par conséquent,

$$\frac{0,25}{4,384} = 0,057,$$

c'est-à-dire que, à égalité de température, le noir de fumée donne un rayonnement dont l'intensité est $\frac{1}{0,057} = 17,54$ fois plus grande que le rayonnement émis par la flamme.

DEUXIÈME PARTIE.

SUR LA TEMPÉRATURE DES EXTRÉMITÉS POLAIRES DES CHARBONS AU MOMENT OU ILS PRODUISENT LA LUMIÈRE ÉLECTRIQUE ET SUR LA TEMPÉRATURE DE L'ARC VOLTAIQUE.

---

§ IX.

Déjà MM. Foucault et Fizeau, en 1844, avaient observé une différence notable dans la grandeur et l'éclat des surfaces incandescentes aux deux pôles des charbons, dont le positif présente une surface plus étendue et plus brillante que le négatif (¹). Il était naturel d'admettre aussi la diversité de température des deux pôles; mais personne, que je sache, n'a réussi jusqu'à présent à mesurer ces températures et à les exprimer en degrés. Il est vrai cependant que M. Ed. Becquerel, dès 1862, dans son important Mémoire *Sur l'irradiation des corps incandescents* (²), cita quelques expériences faites par lui pour connaître la température de la partie la plus brillante des charbons polaires, entre lesquels éclatait un arc voltaïque engendré par une pile de 80 éléments Bunsen de grandeur moyenne, et trouva que cette température n'était pas inférieure à 2070° C., ni supérieure à 2100° C. Cette détermination a été faite à l'aide d'une méthode optique, en admettant que la loi d'après laquelle le rayonnement lumineux varie avec la température soit la même que pour le rayonnement thermique, et en employant en conséquence une formule analogue à celle de Dulong et Petit.

Mais j'ai déjà démontré que cette formule n'est pas ap-

(¹) *Recueil des Travaux scientifiques de Léon Foucault*, p. 87, et *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciencee*, t. XVIII, p. 746 et 880.

(²) Ed. Becquerel, *Recherches sur la détermination des hautes température et l'irridiation des corps incandescentes. Annales de Chimie et de Physique*, t. LVIII, p. 48-143, 1863. *Voir* p. 139.

plicable aux températures élevées (¹) et, par conséquent, les chiffres donnés par M. Becquerel ne peuvent être accueillis avec une entière confiance. En outre, ils ne donnent que la température du pôle positif.

Quant à la température de l'arc voltaïque, on ne sait rien de précis; seulement on sait qu'elle doit être très élevée et que le platine y coule comme la cire placée dans une flamme.

Je vais maintenant donner une indication des recherches faites pour déterminer la température des extrémités polaires des charbons, renvoyant à la fin du Mémoire l'exposition de celles qui regardent l'arc voltaïque lui-même.

§ X. — *Disposition des appareils pour déterminer la température des extrémités polaires des charbons.*

La difficulté majeure à surmonter dans ces recherches est celle de limiter la surface rayonnante et de la mesurer avec exactitude. A cet effet, je plaçai à proximité des pointes de charbon d'un régulateur d'Archereau ou de Duboscq un écran métallique *a* (*Pl. I, fig.* 1) avec une fente horizontale, dont la hauteur était de $0^{m},0036$ dans les premières expériences et de $0^{m},00258$ dans les dernières (les mesures ayant été faites avec la machine à diviser) dans le sens vertical et la largeur de $0^{m},015$ dans le sens horizontal. Deux autres écrans métalliques *b* et *c* à fentes alignées et de hauteurs un peu plus grandes étaient placées à une petite distance du premier, pour protéger la pile thermo-électrique de tout rayonnement étranger à celui qui passait à travers les fentes.

Il est facile de comprendre que l'on pouvait ainsi limiter la surface rayonnante, en plaçant vis-à-vis de la

---

(¹) *Voir* mon Mémoire : *Recherches expérimentales sur la température du Soleil,* cité plus haut.

fente la pointe positive ou négative de charbon ou bien l'arc voltaïque. Pour mesurer à chaque expérience la grandeur de la surface rayonnante, je plaçais à la partie opposée trois autres écrans a', b', c', munis de fentes égales et symétriquement disposés et alignés; et à une distance des charbons égale ou à peu près à celle où était située du côté opposé la pile thermo-électrique je plaçais une lentille biconvexe qui, recueillant les rayons provenant de la lumière électrique, projetait l'image de la surface rayonnante sur un écran placé à la distance focale conjuguée. Sur cet écran apparaissait l'image de la pointe du charbon positif, ou celle du charbon négatif, ou de l'arc seul, ou encore de l'arc avec une partie de la pointe négative ou positive, ou enfin simultanément les deux pointes et l'arc dans le cas où elles auraient été maintenues à une distance moindre que $0^{m},002$ ou $0^{m},003$. L'écran se composait d'une feuille de papier quadrillé, dont chaque carré correspondait à une surface de 1^{mmq}. Un crayon bien taillé servait à tracer chaque fois le contour de l'image, ce qui était facile, attendu que les lectures galvanométriques pouvaient se faire rapidement pendant le court laps de temps où l'image projetée sur l'écran se maintenait fixe et ne changeait pas de forme.

Pour plus de précaution, j'ai limité vers le centre (à l'aide d'un diaphragme) la partie active de la lentille, la réduisant à une portion égale à la face de la pile thermo-électrique. De cette manière, on était certain que, pendant qu'un faisceau de rayons incidents produisait sur la surface de la pile thermo-électrique un effet thermique déterminé, mesuré à la boussole, un autre faisceau de rayons provenant d'une surface d'égale grandeur traversait la lentille et reproduisait sur l'écran la forme et l'étendue de la surface rayonnante, augmentée dans le rapport des carrés des deux distances des foyers conjugués. Ainsi l'on obtient vraiment, non l'aire de la surface rayonnante,

mais bien sa projection sur un plan perpendiculaire à la ligne qui joint le centre de la lentille au centre lumineux. Mais c'est précisément cette étendue qu'il importe de connaître et qui, en vertu de la loi connue du cosinus, représente la surface rayonnante. En comptant ensuite le nombre des petits carrés occupés par l'image, on a l'étendue agrandie de la surface rayonnante exprimée en millimètres carrés, et, en la multipliant par la fraction qui représente le rapport entre le carré de la distance de la lentille à la source lumineuse et le carré de la distance de celle-ci à l'écran, on obtient la valeur réelle de l'aire correspondant à la surface rayonnante. C'est le diamètre d'un cercle de surface équivalente qu'il faut multiplier par 107,17 pour avoir la distance à laquelle doit être placée la face de la pile thermo-électrique qui reçoit le rayonnement. Si la pile s'était trouvée à une distance différente de celle-ci, il aurait fallu recourir à la loi inverse des carrés des distances pour calculer, à l'aide de l'intensité lue à la boussole, la valeur y qu'on aurait obtenue dans le cas où la pile aurait été placée à la distance susdite, comme l'exige l'usage de la formule (A).

§ XI. — *Expériences.*

Avant d'exposer les résultats numériques obtenus dans mes expériences, une observation me paraît nécessaire. Quelque petite que soit la surface rayonnante des charbons, il est certain cependant qu'elle ne possède pas sur tous ses points une température égale. Ce que l'on obtient donc, c'est la température moyenne que le charbon possède aux parties correspondant aux divers points de la surface rayonnante. Il est évident qu'aux points extrêmes des deux charbons, là où ils sont plus effilés, la température est plus élevée, et que, par conséquent, la température moyenne correspondante doit être d'autant plus petite que

la surface rayonnante est plus grande. Cette prévision est complètement confirmée par mes expériences.

Une influence notable est exercée sur l'intensité du courant électrique, et aussi, par conséquent, sur l'énergie des effets thermiques et lumineux de l'arc voltaïque, par le nombre plus ou moins grand des couples constituant la pile, par la manière dont ils sont accouplés et par le temps écoulé depuis qu'ils ont été chargés. Déjà Foucault avait démontré que l'intensité de la lumière électrique engendrée par une pile Bunsen de 80 couples pouvait être exprimée par le chiffre 238, tandis que trois heures plus tard elle descendait à 159 [1]. La même chose arrive pour les effets thermiques; nous verrons cependant que la température des extrémités polaires, là où éclate l'arc voltaïque, paraît être toujours la même et, par conséquent, indépendante des causes de variation que nous venons d'indiquer.

D'après ces considérations, l'interprétation des résultats inscrits aux Tableaux suivants deviendra plus facile.

Expériences du 7 avril.

NUMÉROS d'ordre.	AIRE en millimètres carrés de la surface rayonnante projetée sur l'écran.		LECTURE à la boussole.	DISTANCE de la pile thermo-électrique.	DISTANCES conjuguées.	OBSERVATIONS.
	Charbon positif.	Charbon négatif.				
I....	207	//	77,5	mm 345	mm 413; 1730	Pile Bunsen petit modèle de 80 couples, chargée d'acides ayant servi le 4 avril à quelques expériences préliminaires. Température de l'enceinte : 15° environ.
II....	//	200	34,5	//	// //	
VI...	//	134	29,5	350	// //	
X...	186	//	71,0	//	// //	

Dans le précédent Tableau sont enregistrées seulement

(1) Ouvrage cité, p. 94.

les expériences isolées sur le charbon positif et sur le charbon négatif. Je crois utile d'indiquer, à titre d'exemple, le calcul relatif à la première expérience. En multipliant par $\left(\frac{413}{1730}\right)^2$ l'aire 207 de l'image agrandie, on a la surface rayonnante

$$s = 207\left(\frac{413}{1730}\right)^2 = 11^{\text{mmq}},80.$$

Elle correspond à l'aire d'un cercle ayant pour diamètre $d = 0^{\text{m}},003876$.

La face de la pile thermo-électrique qui reçoit le rayonnement aurait dû être placée à une distance

$$D = 0,003876 \times 107,17 = 0^{\text{m}},4154.$$

Mais la pile était éloignée seulement de $0^{\text{m}},345$ et la déviation dans la boussole était représentée par $77^{\text{div}},5$. A la distance D, on aurait lu

$$Y_1 = 77,5\left(\frac{345}{415,4}\right)^2 = 53,46.$$

Avec la sensibilité qu'avait la boussole lorsqu'eut lieu l'établissement de la formule, on aurait

$$Y = Y_1 \times 0,933 = 53,46 \times 0,933,$$
$$Y = 49,88.$$

En substituant cette valeur Y dans la formule (A), qui exprime l'énergie du rayonnement en fonction de la température absolue T du corps rayonnant et en rappelant que, pendant les expériences, la température de l'enceinte a oscillé autour de 15° C., d'où

$$\theta = 273 + 15 = 288,$$

il résulte que

$$T = 3148^{\circ}\ \text{C}.$$

et que

$$t = 2875^{\circ}\,\mathrm{C}.$$

En exécutant un calcul semblable pour les autres expériences, on obtient les résultats inscrits au Tableau suivant :

NUMÉROS d'ordre.	AIRE de la surface rayonnante. S	DIAMÈTRE du cercle de l'aire équivalente d.	INTENSITÉ du rayonnement en divisions Y.	TEMPÉRATURE en degrés du thermomètre C° t.	EXTRÉMITÉS polaires du charbon.
	mmq	mm		o	
I......	11,80	3,876	49,88	2875	Positive.
X.....	10,60	3,673	52,34	2922	»
II.....	11,40	3,809	22,98	2184	Négative.
VI.....	7,637	3,118	30,19	2405	»

D'après ces quelques expériences, une différence notable de température entre les pointes positive et négative des deux charbons paraît évidente ; en outre, on voit que plus petite est la surface rayonnante, c'est-à-dire plus effilée est la pointe extrême qui envoie le rayonnement, plus la température est élevée.

Ces faits sont prouvés avec une plus grande évidence encore dans les expériences suivantes.

Expériences du 18 avril. — Pile de 80 couples.

NUMÉROS d'ordre.	POLE du charbon.	AIRE de l'image S.	SURFACE rayonnante *s*.	DIAMÈTRE *d*.	RAYONNEMENT Y.	TEMPÉRATURE *t*.	OBSERVATIONS.
13							
14	positif	mmq 426	mmq 27,97	mm 5,967	29,97	2400°	80 couples neufs à peine chargés.
15							
24	»	340	22,31	5,330	48,71	2849	
22	»	110	7,22	3,032	97,35	3633	
21	»	92	6,037	2,774	119,8	3906	
8							
9	négatif	274	97,98	4,785	23,92	2213	
10							
3							
4	positif	142	9,318	3,366	32,16	2460	80 couples vieux.
5							
7	négatif	108	7,087	4,004	18,14	2004	
93	positif	260	16,09	4,527	39,20	2639	80 couples neufs six heures après la charge.
97	négatif	234	14,48	4,294	19,35	2050	
			2 piles de 80 couples réunies en quantité.				
44	positif	522	34,26	6,604	31,44	2440	Charb. très gros.
45	»	373	24,48	5,583	48,32	2841	» »
66	»	321	19,87	5,030	63,60	3131	Charb. minces.
35, 36	»	294	19,29	4,956	66,82	3187	» »
65	»	242	14,98	4,367	81,06	3409	» »
64	»	153	9,47	3,472	88,76	3518	» »
56	négatif	326	21,39	5,219	21,55	2138	Charb. très gros.
40	»	226	14,83	4,346	27,41	2323	» »
69, 70	»	195	12,36	3,966	34,919	2532	Charb. minces.

§ XII. — *Discussion.*

Les chiffres de la dernière colonne, dans les Tableaux précédents, démontrent clairement la différence de température entre les deux extrémités polaires des charbons, la température plus élevée des pointes extrêmes, l'influence

de l'intensité plus grande ou plus petite du courant électrique. Dans ces expériences, je n'ai pas eu le loisir de mesurer l'intensité du courant électrique; mais, pour montrer comment varie l'intensité du rayonnement avec l'intensité du courant, les expériences suivantes, faites le 7 avril, pourront suffire.

D'abord on a employé le régulateur d'Archereau en plaçant très près des charbons un diaphragme dont le trou circulaire avait le diamètre de $0^m,010$. Le rayonnement envoyé sur la pile thermo-électrique, placée à $0^m,412$ de distance, provenait des pointes des deux charbons et de l'arc voltaïque. On a eu :

Nombre de couples.	Lecture à la boussole.
80	196
70	174
60	110
50	80
40	62

Dans la même journée, on a fait d'autres expériences avec un diaphragme à double paroi, ayant un trou circulaire de $0^m,005$ de diamètre. La distance de la pile était de $0^m,476$. Pour le rayonnement de l'ensemble des deux pointes de charbon et de l'arc voltaïque à travers le diaphragme, on a eu les résultats suivants :

Nombre de couples.	Lecture à la boussole.	Intensité du rayonnement.	Température moyenne.
80	51,0	45,59	2784° C.
70	39,2	35,04	2536
60	31,0	27,76	2334
50	26,9	23,24	2190

Les chiffres de la dernière colonne représentent la température moyenne de la surface rayonnante, et, cette surface

étant constituée par les deux pointes polaires des charbons et par l'arc voltaïque, dont le pouvoir émissif est très petit, il est certain que ces températures, calculées à l'aide de la formule (A), sont au-dessous des températures effectives. Cependant les mêmes chiffres font voir à peu près dans quelle proportion varie la température lorsque diminue le nombre des couples.

§ XIII. — *Mesure de l'intensité du courant voltaïque.*

La dernière série d'expériences a été entreprise le 12 mai. Elle avait un double but. Le premier était de rendre très petite la surface rayonnante, afin de pouvoir ainsi déterminer la température la plus élevée des pointes polaires des charbons; à cet effet on employait des charbons très minces. Le second but était de mesurer l'intensité du courant fourni par la pile Bunsen soit lorsque les pointes des charbons étaient au contact, soit lorsque, étant éloignées, l'arc voltaïque s'élançait entre elles.

Le courant qui engendrait la lumière électrique était trop intense pour pouvoir être mesuré directement par un rhéomètre ordinaire; mais on a pu y parvenir en faisant une dérivation. Dans le circuit de la pile on a introduit un fil très gros PR (*Pl. I, fig.* 2) dont on avait déterminé avec beaucoup de soin la résistance r_1. Aux extrémités de ce conducteur on souda deux fils de cuivre qui, reliés à un rhéostat et à un rhéomètre, formaient une dérivation dont la résistance r_2 était connue.

En mesurant, au moyen du rhéomètre, l'intensité i du courant dans la dérivation, on calculait facilement l'intensité I du courant par la formule bien connue

$$I = i\left(1 + \frac{r_2}{r_1}\right).$$

Afin de soustraire l'aiguille aimantée du rhéomètre à

l'action perturbatrice du courant I, on avait placé le rhéomètre très loin des fils qui conduisaient le courant principal. Pendant le passage du courant par l'arc voltaïque, l'intensité i ne se maintenait pas absolument invariable; au contraire, elle oscillait autour d'une valeur moyenne que l'on pouvait déterminer sans difficultés et qui servait à calculer I.

Le rhéomètre avait été gradué avec soin par l'électrolyse du sulfate de cuivre. Les intensités indiquées dans les Tableaux suivants sont exprimées en unités Jacobi.

La *fig.* 2 montre la disposition des expériences, qui exigeaient la coopération de quatre expérimentateurs [1]: le premier près du régulateur pour régler les charbons, de façon à avoir dans le champ de la fente la pointe positive ou la négative, ou seulement l'arc voltaïque; le second pour tracer sur l'écran le contour de l'image de la surface rayonnante projetée par la lentille; le troisième près du rhéomètre pour mesurer l'intensité i du courant dérivé, et le quatrième près de la boussole de Wiedemann, qui était placée dans une chambre très éloignée, pour pouvoir mesurer sans perturbations l'intensité du courant engendré par les rayons tombant sur la pile thermo-électrique.

§ XIV. — *Expériences du 12 mai.*

Pour éviter une trop longue exposition, je vais donner seulement les résultats d'un petit nombre d'expériences.

---

[1] Dans ces expériences, je fus assisté par M. Bellati et M. de Lucchi, mon premier et mon second aide, et par M. Remanese, élève de notre École de Physique.

120 *couples Bunsen.* — *Intensité du courant sans arc,* 57,83 *u. J.*

NUMÉROS d'ordre.	POLE du charbon.	S.	s.	d.	Y.	t. degrés du thermomètre centigrade.	INTENSITÉ I (en unités Jacobi).
1, 11, 16	positif	mmq 34,7	mmq 1,36	mm 1,31	122,0	3931°	31,86
2	»	71,0	2,78	1,88	116,3	3867	32,90
4	»	88,0	3,45	2,10	121,3	3923	32,67
5	»	68,0	2,67	1,84	121,8	3929	32,90
			Moy..	$d = 1,78$	Moyen.	$t = 3912$	

2 *piles de* 60 *réunies en quantité* : I = 127,78 *u. J.*

17	positif	90,0	3,529	2,12	115,89	3860	55,28
18	»	30,0	1,19	1,22	123,3	3943	60,50
28	»	49,0	1,92	1,56	115,93	3861	58,84
32	»	44,0	1,72	1,48	118,85	3895	61,97
31	»	127,0	4,98	2,52	112,24	3818	59,22
20	»	220,0	8,63	3,31	83,60	3445	69,52
25, 26	négatif	32,0	1,25	1,26	64,7	3150	63,90
91, 92, 97	»	117,0	4,59	2,42	54,9	2973	64,80

§ XV. — *Températures des pointes des charbons.*

Dans le premier des deux Tableaux précédents, on a enregistré seulement quelques expériences faites sur le rayonnement d'une très petite surface de l'extrême pointe polaire positive. Les diamètres des cercles d'aires équivalentes ont des valeurs très petites comprises entre $0^{m},00131$ et $0^{m},0021$. La valeur moyenne des quatre expériences

est $d = 0^{m},00178$ et la température moyenne correspondante

$$t = 3912^{\circ} \text{ C.}$$

Pour les quatre premières expériences inscrites dans le second Tableau, les valeurs moyennes correspondantes sont

$$d = 1,84, \quad t = 3890^{\circ} \text{ C.}$$

Les deux températures moyennes diffèrent si peu entre elles, que l'on peut regarder la valeur $t = 3900^{\circ}$ C. comme température de l'extrême pointe polaire positive, aussi bien dans le premier cas, dans lequel le courant voltaïque avait une intensité de 32 unités Jacobi, que dans le second cas, où l'intensité était d'environ 60 unités Jacobi, c'est-à-dire presque double de la précédente.

Il paraît donc que l'intensité plus ou moins grande du courant (pourvu qu'elle soit suffisante à faire éclater l'arc) n'a aucune influence sur la température de l'extrême pointe, là où aboutit l'arc; si l'intensité du courant augmente, la surface du charbon, qui devient incandescente, s'agrandit sans augmentation de la température de l'extrême pointe, qui a déjà atteint sa valeur maximum, qui, pour le pôle positif, serait donc de 3900° environ.

Quant au pôle négatif, la température la plus élevée de l'extrême pointe a été de 3150°.

On doit conclure que l'arc voltaïque éclate entre la pointe polaire positive, qui possède une température d'environ 3900° C., et la pointe négative, dont la température est d'environ 3150° C. On voit encore que l'arc voltaïque réduit l'intensité du courant à la moitié de sa valeur et même au-dessous.

§ XVI. — *Arc voltaïque.*

En regardant attentivement l'arc voltaïque, on voit qu'il présente la forme d'un fuseau ou mieux d'un petit

tonneau. Lorsque le courant voltaïque est très intense, l'arc devient plus gros; il s'amincit si le courant est faible ou lorsque l'arc devient plus long à cause de l'éloignement des charbons. J'ai déjà dit que la lumière envoyée par l'arc voltaïque est très faible; en l'isolant par les diaphragmes à fente très étroite, elle présente une couleur bleu pourpre, et, analysée au moyen du spectroscope, elle apparaît très riche en raies brillantes qui occupent la partie la plus réfractée du spectre et qui s'étendent au delà des spectres fournis par les flammes lumineuses blanches. Certainement l'oxygène et l'azote de l'air, les gaz composant la vapeur d'eau dissociée à cause de la température très élevée, coopèrent à donner naissance à ces lignes brillantes qui indiquent le degré élevé de chaleur de l'arc voltaïque. Néanmoins le rayonnement thermique est très faible, à cause, évidemment, du faible pouvoir émissif de l'arc en comparaison du pouvoir émissif des charbons incandescents.

J'ai pensé que l'arc voltaïque, pour ce qui a trait au pouvoir émissif, pouvait être comparé aux flammes bleues des brûleurs de Bunsen, et c'est sous ce point de vue que j'ai entrepris les recherches sur le pouvoir émissif thermique des flammes dont il a été question dans la première Partie de ce Mémoire. Je crois pouvoir admettre que, à égalité de température, le chiffre qui représente le pouvoir émissif relatif des flammes bleues peut être adopté aussi pour exprimer le pouvoir émissif thermique de l'arc voltaïque ayant même épaisseur. Cela signifie que, si par exemple une surface solide, ayant le maximum de pouvoir émissif et la température de 1250° C., envoie un rayonnement dont l'intensité est cinquante-sept fois plus grande que celle d'une flamme bleue (qui a en effet la température moyenne de 1250° C.) ayant ses faces antérieure et postérieure de même étendue que la surface solide et l'épaisseur de $0^m,004$ (*voir* le § VIII), la même surface so-

lide, chauffée jusqu'à avoir la température de l'arc voltaïque, émettra un rayonnement cinquante-sept fois plus intense que celui envoyé par un arc voltaïque de même étendue ayant l'épaisseur de $0^{m},004$.

Que cette supposition ait un certain degré de vraisemblance, c'est ce que prouvent les résultats que je vais rapporter.

§ XVII. — *Expériences sur l'arc voltaïque.*

Parmi les expériences faites en grand nombre sur l'arc voltaïque, je me borne à exposer celles du 12 mai, parce qu'on a aussi mesuré l'intensité du courant. Toutes les données expérimentales sont enregistrées dans le Tableau suivant :

Expériences du 12 mai sur l'arc voltaïque.

NUMÉROS d'ordre.	PILE.	INTENSITÉ sans arc (en unités Jacobi).	INTENSITÉ avec arc (en unités Jacobi).	ÉPAISSEUR de l'arc ε.	PROJECTION sur l'écran. Surface S.	DISTANCES conjuguées.	DISTANCE de la pile thermo-électrique.	LECTURE à la boussole.	Y.
				mm		mm	mm		
65, 66	100 couples	28,37	17,1	2,3	187	2020 et 400	347	3,5	2,31
14	120 »	41,92	28,68	2,4	296	//	460	2,5	2,61
29, 30	2 piles de 60	127,74	54,5	3,2	304	//	//	2,75	2,114
8, 9	120 couples	41,92	29,0	3,6	262	//	//	2,6	3,417
19	2 piles de 60	132,7	58,8	4,0	404	//	//	4,5	3,835
37	»	//	66,4	4,1	351	//	347	7,1	3,963
96	»	//	//	4,6	372	//	//	8,5	4,470

La première colonne donne les numéros d'ordre des expériences faites dans ce jour. On en a fait quatre-vingt-dix-huit, mais le plus grand nombre d'entre elles a servi à la détermination de la température des charbons.

La deuxième colonne sert à indiquer si les 120 couples ont été disposés en série ou accouplés en deux piles de 60 éléments.

La troisième colonne donne l'intensité du courant voltaïque, exprimée en unités Jacobi, lorsque les pointes des charbons étaient en contact.

La quatrième donne l'intensité lorsqu'il y avait l'arc voltaïque.

La cinquième donne l'épaisseur moyenne de l'arc voltaïque.

La sixième indique l'aire occupée sur l'écran par l'image de l'arc voltaïque projetée au moyen de la lentille.

La septième donne les distances conjuguées de la lentille.

La huitième indique les distances de la pile thermo-électrique à l'arc voltaïque.

La neuvième donne la lecture faite à la boussole.

Les chiffres enregistrés dans la dernière colonne ont été obtenus par le calcul et représentent la lecture Y que l'on aurait faite à la boussole si la pile eût été placée à la distance 107,17 fois plus grande que le diamètre du cercle ayant son aire équivalente à la section méridienne de l'arc voltaïque.

§ XVIII. — *Température de l'arc.*

C'est ici le cas d'appliquer à l'arc voltaïque les résultats des recherches faites sur le pouvoir émissif des flammes. Je vais faire cette application.

On a vu au § VIII que la flamme bleue ayant l'épaisseur de $0^m,04$ a un pouvoir émissif égal à 0,01744, c'est-à-dire qu'un corps solide ayant le maximum de pouvoir émissif, à égalité de surface et de température, envoie un rayonnement thermique dont l'intensité est $\frac{1}{0,01744} = 57,73$ fois plus grande que celle de la flamme. Le précédent Tableau nous montre que l'arc voltaïque d'épaisseur égale à $0^m,004$

donne un rayonnement d'intensité $Y_{0,4} = 3,835$. En multipliant cette valeur de $Y_{0,4}$ par 57,73, on obtient la valeur de l'intensité Y_1 qu'aurait le rayonnement d'un corps dont la température serait égale à celle de l'arc voltaïque, sa surface égale à la section méridienne de l'arc, et son pouvoir émissif égal à celui du noir de fumée.

On obtient ainsi

$$Y_1 = 3,835 \times 57,73 = 219,3.$$

De la formule (A), en supposant égale à 15° C. la température ambiante, c'est-à-dire $\theta = 228$, on déduit facilement

$$T = 5088° \text{ température absolue,}$$
$$t = 4815° \text{ du thermomètre centigrade.}$$

De la même manière, en calculant au moyen des formules (B) et (A), on obtient, avec les données du précédent Tableau, les résultats suivants :

ÉPAISSEUR ε.	RAYONNEMENT thermique Y.	RAPPORT entre le pouvoir émissif unitaire et le pouvoir émissif relatif de l'arc m.	INTENSITÉ $Y \times m$ Y_1.	TEMPÉRATURE t.
2,3	2,310	98,61	222,96	4844
2,4	2,610	94,20	217,60	4804
3,2	3,114	71,24	221,86	4835
3,6	3,417	63,52	217,10	4800
4,0	3,835	57,73	219,3	4815
4,1	3,963	55,97	221,8	4834
4,6	4,470	49,82	222,7	4840
			Moyenne.	$t = 4824$ C

La simple considération des chiffres contenus dans la dernière colonne nous force à conclure que la température

de l'arc voltaïque, qu'il soit mince ou épais, qu'il soit produit par un grand nombre d'éléments voltaïques disposés en tension ou accouplés en quantité, est constamment de 4800° environ.

§ XIX. — *Conclusions.*

1. La transparence des flammes est très grande, et par conséquent très petite est l'absorption qu'elles exercent sur le rayonnement thermique qui les traverse. Si le rayonnement provient d'une flamme de même nature et si la flamme traversée a l'épaisseur de $0^m,01$, les coefficients de transparence et d'absorption sont représentés respectivement par les nombres 0,865 et 0,135, aussi bien pour les flammes bleues peu lumineuses des brûleurs dits de Bunsen que pour les flammes blanches produites par le gaz d'éclairage.

2. La transparence diminue et l'absorption croît, si l'épaisseur de flammes augmente; si la flamme a une épaisseur infinie, elle est athermane, c'est-à-dire qu'elle absorbe tous les rayons thermiques provenant d'une flamme de même nature; la transparence est nulle, l'absorption égale à l'unité. Ces limites sont cependant presque atteintes avec des épaisseurs finies et qui ne sont pas même très grandes. 1^m d'épaisseur suffit pour rendre presque tout à fait athermique une flamme pour les rayons provenant d'une autre flamme de même nature.

3. La formule $Y = a\dfrac{1 - k^\varepsilon}{-\log h k}$ représente très bien l'intensité du rayonnement thermique envoyé par les flammes d'une épaisseur quelconque ε, le coefficient de transparence étant $k = 0,865$, pourvu que l'épaisseur ε soit exprimée en centimètres et a étant une quantité constante dont la valeur dépend de la nature de la flamme.

4. Le *pouvoir émissif thermique absolu* des flammes blanches produites par le gaz d'éclairage (c'est-à-dire l'in-

tensité du rayonnement d'une flamme de cette nature, ayant une épaisseur infinie comparée à l'intensité du rayonnement envoyé par le noir de fumée ayant sa température égale à la température moyenne de la flamme) est *égal à l'unité*. Le *pouvoir émissif thermique absolu* des flammes bleu pâle données par les brûleurs de Bunsen est représenté par la *fraction* 0,3219, c'est-à-dire qu'il est à peu près *le tiers* du pouvoir émissif thermique absolu de cette espèce de flammes.

5. Le *pouvoir émissif relatif* d'une flamme d'une épaisseur déterminée peut être obtenu en multipliant le rapport entre l'intensité de son rayonnement et l'intensité *maximum* (intensité du rayonnement de la même flamme si son épaisseur était infinie) par le nombre qui représente le pouvoir émissif absolu de cette espèce de flammes.

Une flamme bleu pâle ayant l'épaisseur de $0^{m},004$ a son pouvoir émissif thermique exprimé par le nombre 0,01744, c'est-à-dire que le noir de fumée porté à la même température envoie un rayonnement thermique dont l'intensité est $\frac{1}{0,01744} = 57,73$ fois plus grande que celle de la flamme.

6. La lumière électrique se compose, comme on le voit, de deux espèces de rayons, c'est-à-dire des rayons émis par les charbons incandescents et des rayons envoyés par l'arc voltaïque, qui s'élance entre les extrémités polaires des charbons. Les premiers donnent une lumière blanche, les autres une lumière bleu pourpre, l'ensemble une lumière blanc bleuâtre.

7. Les deux extrémités polaires des charbons ont une température fort différente l'une de l'autre. Le nombre des degrés de leur température peut se déduire de la formule

$$Y = mT^2(T - \theta) - n(T - \theta),$$

en admettant que les charbons ont le pouvoir émissif maximum.

8. L'arc voltaïque a un pouvoir émissif thermique très

petit, qui est comparable au pouvoir émissif des flammes bleu pâle des brûleurs de Bunsen. La température de l'arc voltaïque peut aussi être obtenue par la formule précédente, pourvu qu'on y introduise la valeur du pouvoir émissif thermique de l'arc voltaïque relatif à son épaisseur.

9. Un grand nombre d'expériences ont donné, pour l'extrémité polaire positive du charbon, la température *maximum* de 3900° C. environ, pour l'extrémité polaire négative, la température d'environ 3150°, et, pour l'arc voltaïque qui s'élance entre ces deux extrémités, la température d'environ 4800°, quelles que fussent l'épaisseur de l'arc et l'intensité du courant.

MÉMOIRE SUR LES COULEURS DES LAMES CRISTALLISÉES DANS LA LUMIÈRE POLARISÉE ELLIPTIQUEMENT;

PAR M. A. BERTIN.

Dans l'étude de la polarisation chromatique, nos Traités de Physique se bornent au cas où la lumière est polarisée rectilignement, et cependant la polarisation elliptique ou circulaire introduit dans ces phénomènes des modifications très dignes d'intérêt. Pourquoi les passer sous silence? Il m'a paru utile de généraliser le problème et d'examiner ce qui arrive quand la lumière est polarisée d'une manière quelconque : tel est l'objet de ce Mémoire.

Comment faire pour transformer la polarisation rectiligne en polarisation circulaire ou elliptique? Il y a pour cela trois procédés.

Fresnel a employé d'abord les parallélépipèdes à double réflexion totale qui portent son nom et qui, comme on le sait, impriment aux composantes principales du rayon

polarisé qui les traverse une différence de marche égale à un quart de longueur d'onde.

On n'a pas tardé à les remplacer par des lames cristallisées d'épaisseur convenable, et l'on a choisi les micas, à cause de la facilité de leur clivage. Les micas quart d'onde sont d'un usage plus commode que les parallélépipèdes de Fresnel, et nous les emploierons toujours.

On peut encore obtenir un retard d'un quart d'onde entre les composantes principales d'un rayon polarisé en le faisant réfléchir, sous l'incidence principale, sur une lame métallique, par exemple sous l'angle de 72° sur un miroir d'argent. C'est ce qu'a fait Wheatstone dans son appareil de polarisation ([1]).

Quelle que soit la direction de ses vibrations, le faisceau lumineux peut être parallèle ou convergent, et alors il produit dans la lame cristallisée qu'il traverse des phénomènes de coloration très différents. Dans le premier cas il donne des teintes plates et dans le second des franges; mais on conçoit tout d'abord que les deux cas doivent se rattacher à une même théorie. J'ai traité autrefois le cas des franges ([2]) : aujourd'hui je voudrais examiner plus spécialement les couleurs que présentent les lames cristallisées dans la lumière parallèle.

I.

PRODUCTION DE LA LUMIÈRE POLARISÉE ELLIPTIQUEMENT.

Dans un rayon de lumière *naturelle*, les vibrations sont transversales; mais elles ont lieu dans toutes les directions. Si toutes ces vibrations sont ramenées à une direction unique, la lumière est dite *polarisée*, et ce résultat peut être obtenu de plusieurs manières.

([1]) *Proceedings of the royal Society*, n° 127; mars 1871.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVII, p. 257; 1859.

Un rayon de lumière naturelle, qui est réfléchi sous l'angle de 35° 25′ sur une glace noire ou sur une pile de glaces, se polarise, et toutes les vibrations du rayon réfléchi sont perpendiculaires au plan de réflexion, qu'on appelle aussi *plan de polarisation*.

Si le rayon a traversé une lame de tourmaline parallèle à l'axe et d'une épaisseur convenable, toutes ses vibrations sont parallèles à l'axe de la tourmaline.

S'il a traversé un nicol, elles sont toutes parallèles à la petite diagonale du losange qui forme la base de ce nicol.

Si le rayon a traversé un rhomboèdre de spath, il s'est dédoublé : le rayon ordinaire a ses vibrations dirigées suivant la grande diagonale du losange qui forme la face d'entrée du rhomboèdre; le rayon extraordinaire a ses vibrations parallèles à la petite diagonale du même losange.

Il en est de même si le rhomboèdre est taillé en prisme biréfringent.

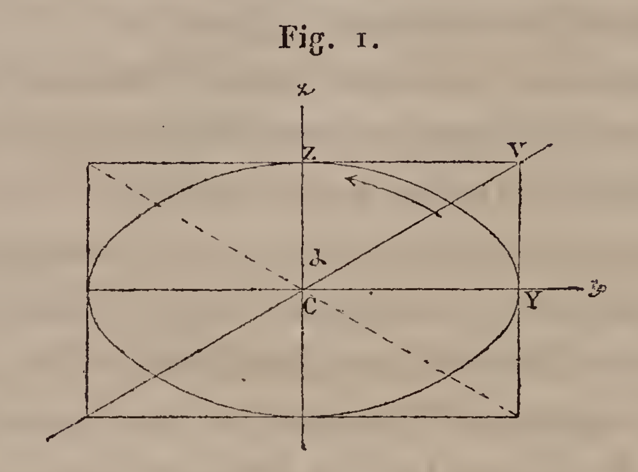
Ces cinq appareils, glace noire ou pile de glaces, tourmaline, nicol, rhomboèdre de spath et prisme biréfringent, sont les principaux *polariseurs;* ils donnent à la vibration lumineuse une direction déterminée, qu'il ne faut pas oublier. Les quatre derniers peuvent être employés aussi pour analyser la lumière polarisée; on les appelle alors des *analyseurs*.

C'est en combinant un de ces appareils avec un mica d'un quart d'onde que nous obtiendrons la polarisation elliptique.

Soit CV (*fig.* 1) la direction de la vibration fournie par un polariseur quelconque. Recevons le rayon polarisé normalement (ou à peu près) sur une lame mince de mica. Cette lame, nous l'avons clivée dans une lame plus épaisse, et celle-ci, observée au microscope polarisant, nous donnait des lemniscates; nous avons donc pu y tracer la direction des pôles des lemniscates et la direction perpendiculaire.

Comme le mica est négatif, la première direction est l'axe de plus petite élasticité ou l'axe des z; on l'appelle improprement l'*axe du mica*, et on le marque sur la lame; la direction perpendiculaire est alors l'axe d'élasticité moyenne

Fig. 1.



ou l'axe des y. L'axe du mica est représenté dans la figure comme faisant un angle α avec la direction de la vibration incidente; celle-ci va donc se décomposer dans le mica en deux autres :

$$CY = \sin\alpha,$$
$$CZ = \cos\alpha.$$

La première traverse le cristal avec la vitesse b ou l'indice $\beta = \frac{1}{b}$, et la seconde avec la vitesse c ou l'indice $\gamma > \beta$. En sortant du mica d'épaisseur ε, elles ont donc un retard

$$\delta = (\gamma - \beta)\varepsilon.$$

On peut toujours choisir ε de telle sorte que $\delta = \frac{\lambda}{4}$. Cette condition est remplie pour les rayons jaunes moyens lorsque $\varepsilon = 0^{mm},032$; on dit alors que le mica est d'un *quart d'onde*.

Les deux vibrations qui sortent du mica ne peuvent plus, en se combinant, redonner une vibration rectiligne, puisqu'elles ne sont plus synchrones. Pour trouver la trajectoire de la molécule lumineuse, prenons pour origine des temps le moment où la vibration dirigée suivant l'axe

des y est à l'extrémité de sa course, et rapportons la position de la molécule lumineuse aux deux axes coordonnés Cy et Cz; nous aurons alors, pour les *élongations* suivant ces axes,

$$y = \sin\alpha \cos 2\pi \frac{t}{T},$$

$$z = \cos\alpha \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{1}{4}\right) = \cos\alpha \sin 2\pi \frac{t}{T},$$

d'où, en élevant au carré et ajoutant,

$$\frac{y^2}{\sin^2\alpha} + \frac{z^2}{\cos^2\alpha} = 1,$$

ce qui est l'équation d'une ellipse rapportée à son centre et à ses axes.

La molécule lumineuse décrira donc une ellipse; on dit alors que la lumière est *polarisée elliptiquement.*

Dans quel sens cette ellipse est-elle parcourue? Au temps zéro, $y = \sin\alpha$ et $z = 0$; la molécule est donc au point Y (*fig.* 1). Si t augmente, z augmente et y diminue; la molécule parcourt donc l'ellipse en allant de y en z, dans le sens de la flèche. Règle générale, elle va de l'axe qui est en avance (axe des y) vers l'axe qui est en retard (axe des z), dans l'angle positif des axes, c'est-à-dire dans l'angle qui contient la vibration primitive CV.

La *polarisation elliptique* est le cas général. Elle a pour cas particuliers :

1° La *polarisation rectiligne,* qui correspond au cas où $\alpha = 0$ ou $90°$, c'est-à-dire au cas où l'axe du mica (axe des z) est parallèle ou perpendiculaire à la vibration primitive.

2° La *polarisation circulaire,* qui correspond au cas où $\alpha = 45°$, c'est-à-dire au cas où l'axe du mica est à 45° de la vibration primitive. La molécule d'éther décrit alors un cercle et elle tourne à gauche ou à droite suivant que l'axe du mica est à gauche de la vibration primitive, comme dans

la figure, ou à droite de cette même vibration. On dit alors que le rayon polarisé est un *circulaire*, et l'on distingue de suite le *circulaire droit* du *circulaire gauche*.

Rien n'est donc plus facile que d'obtenir un rayon polarisé elliptiquement ou circulairement : il suffit de combiner un polariseur rectiligne avec un mica d'un quart d'onde placé convenablement.

On aurait de même un analyseur elliptique en ajoutant un mica quart d'onde à un analyseur rectiligne tel qu'un nicol. On doit même s'étonner que cet analyseur ne soit pas plus répandu. Celui dont je me sers est un nicol fermé par un mica quart d'onde qui peut tourner dans le tube de l'analyseur. La bonnette qui porte le quart d'onde est marquée d'un trait dans la direction de l'axe du mica. Le tube du nicol porte un zéro dans la direction de la petite diagonale de ce nicol et, de chaque côté du zéro, des divisions à 22°,5 et 45°. Dans un autre analyseur, les divisions sont remplacées par des crans numérotés, et la bonnette du quart d'onde porte une dent placée sur l'axe du mica et qui peut s'engrener à volonté dans ces crans. Quand le quart d'onde est au zéro, l'analyseur est *rectiligne*; s'il est à 45°, l'analyseur est *circulaire, droit* ou *gauche*; enfin, dans toute autre position, l'analyseur devient *elliptique, dextrorsum* ou *sinistrorsum*.

On pourrait combiner de la même manière le mica d'un quart d'onde avec un analyseur biréfringent, qui donnerait alors en même temps les deux elliptiques ou les deux circulaires de sens contraires.

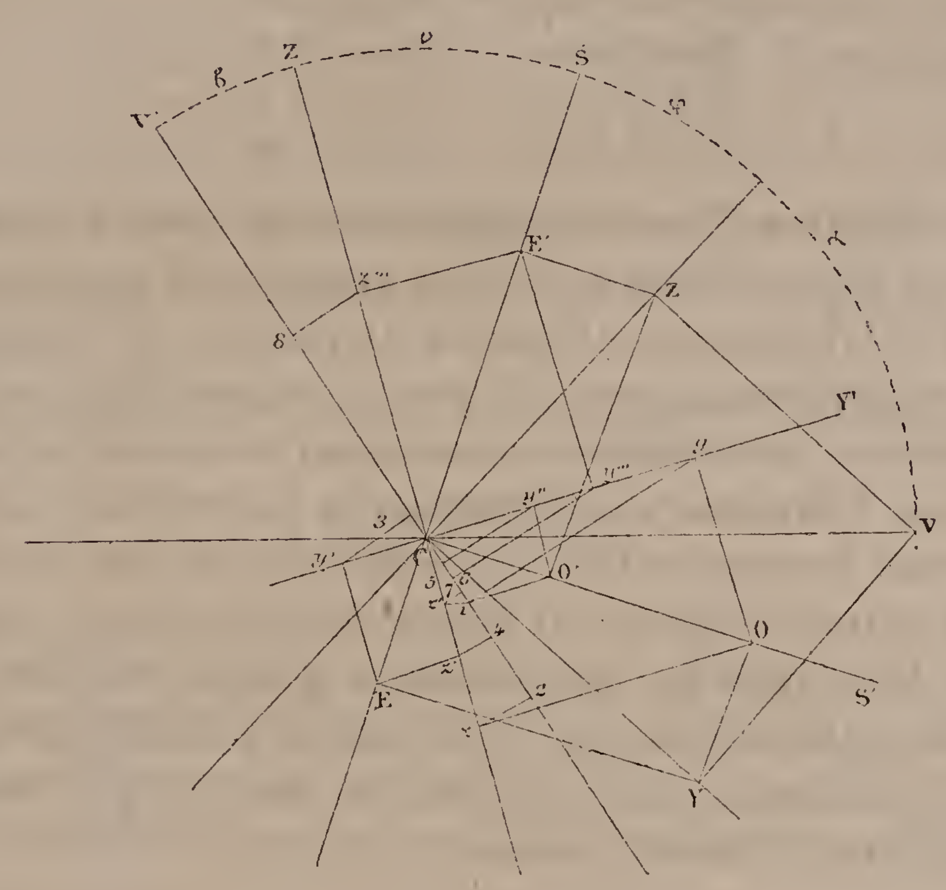
II.

THÉORIE DES LAMES CRISTALLISÉES OBSERVÉES DANS LA LUMIÈRE POLARISÉE ELLIPTIQUEMENT.

Nous allons supposer que la lumière polarisée rectilignement traverse d'abord un mica d'un quart d'onde, puis une

lame cristallisée, puis un second mica d'un quart d'onde, pour être enfin analysée rectilignement par un nicol. Soient donc (*fig.* 2)

Fig. 2.



C le point où le rayon lumineux perce la lame dans une direction normale (ou à peu près);

CV la direction de la vibration incidente (à la sortie du polariseur);

CZ l'axe du premier mica, et CY la ligne perpendiculaire;

CS la trace de la section principale de la lame cristallisée, supposée uniaxe, et CS′ la ligne perpendiculaire (si la lame est biaxe, CS et CS′ sont les directions des deux vibrations dans lesquelles se décompose chaque vibration incidente en traversant la lame);

CZ′ l'axe du second mica, et CY′ la ligne perpendiculaire;

CV′ la direction de la vibration émergente (à la sortie de l'analyseur).

Ces cinq directions font entre elles quatre angles que nous désignerons par des lettres grecques; nous représenterons leurs sinus par les lettres romaines correspondantes

et leurs cosinus par les mêmes lettres accentuées, conformément au Tableau suivant :

Angles.	Sinus.	Cosinus.
$VCZ = \alpha$	a	a'
$ZCS = \varphi$	v	v'
$SCZ' = \upsilon$	u	u'
$Z'CV' = \beta$	b	b'

La vibration CV se décomposera dans le mica en deux autres : $CZ = CV \cos\alpha = a'$ (en prenant CV pour unité) et $CY = CV \sin\alpha = a$. Chacune de celles-ci se décomposera en deux en traversant la lame; chacune de ces quatre en donnera deux autres en traversant le second mica, et les huit vibrations ainsi obtenues se projetteront sur la vibration émergente CV′, les unes d'un côté du point C et les autres de l'autre. Il faudra caractériser cette différence de position par une différence de signe. Ces décompositions successives, qui n'ont rien de pénible, qui sont plutôt amusantes, sont représentées dans la *fig.* 2 et calculées dans le Tableau suivant :

	DÉCOMPOSITION DE LA VIBRATION PAR			VIBRATIONS ÉMERGENTES.		
	le premier mica.	la lame.	le second mica.	Numéros.	Amplitudes.	Retards.
$CV = 1$	$CY = a$	$CO = av'$	$Cy = av'u'$	1	$abu'v'$	0
			$Cz = av'u$	2	$ab'uv'$	$\frac{\lambda}{4}$
		$CE = av$	$Cy' = avu$	3	$-abuv$	δ
			$Cz' = avu'$	4	$ab'u'v$	$\delta + \frac{\lambda}{4}$
	$CZ = a'$	$CO' = a'v$	$Cy'' = a'vu'$	5	$a'bu'v$	$\frac{\lambda}{4}$
			$Cz'' = a'vu$	6	$a'b'uv$	$\frac{\lambda}{2}$
		$CE' = a'v'$	$Cy''' = a'v'u$	7	$a'buv'$	$\delta + \frac{\lambda}{4}$
			$Cz''' = a'v'u'$	8	$-a'b'u'v'$	$\delta + \frac{\lambda}{2}$

Après avoir trouvé les huit vibrations émergentes, il faudra chercher leurs retards; ils se trouvent également avec facilité en remontant de la vibration initiale à la vibration finale. Toutes les fois qu'on passera par une vibration extraordinaire CE, on ajoutera le retard δ, et par une vibration CZ on ajoutera au retard $\frac{\lambda}{4}$. Considérons, par exemple, la vibration n° 8. On y parvient en passant par CZ qui donne le retard $\frac{\lambda}{4}$, puis par CE′ qui donne le retard δ et enfin par Cz''' qui donne le retard $\frac{\lambda}{4}$. Total :

$$\frac{\lambda}{4} + \delta + \frac{\lambda}{4} = \delta + \frac{\lambda}{2}.$$

Le signe du retard δ a besoin d'être défini. Les lames que l'on emploie habituellement dans l'étude de ces phénomènes sont ou des quartz parallèles (ou obliques), cristal uniaxe, ou des lames de gypse ou de mica, cristaux biaxes.

Dans le cristal uniaxe, la section principale CS est la section qui contient l'axe. C'est la vibration extraordinaire qui est dans cette section, et elle se propage soit avec l'indice extraordinaire m', si la lame est parallèle à l'axe, soit avec l'indice variable μ, si la lame est oblique. L'indice ordinaire étant représenté par m, si l'épaisseur de la lame est e, on aura pour le retard de CE sur CO, en général,

$$\delta = (\mu - m)e.$$

Le retard δ est alors de même signe que $\mu - m$, c'est-à-dire de même signe que le cristal, positif si le cristal est positif, comme le quartz, négatif si le cristal est négatif, comme le spath.

Dans les cristaux biaxes, CS et CS′ représentent toujours les directions des deux vibrations dans lesquelles se décom-

pose la vibration incidente, et l'on prendra toujours le retard de CE sur CO. Il pourra être positif ou négatif.

Pour fixer les idées, nous supposerons qu'on observe toujours une lame taillée dans un cristal uniaxe, un quartz parallèle par exemple.

Les huit vibrations résultantes pourront se réduire à un plus petit nombre dans chaque cas particulier. D'une manière générale on peut toujours les ramener à quatre, en remarquant que les vibrations de même retard s'ajoutent, tandis que celles dont le retard est $\frac{\lambda}{2}$ se retranchent, ce qui nous donnera :

Vibrations composantes.	Vibrations résultantes.	Retard.
1 et 6	$F = abu'v' - a'b'uv$	o
2 et 5	$G = ab'uv' + a'bu'v$	$\frac{\lambda}{4}$
3 et 8	$H = a'b'u'v' - abuv$	δ
4 et 7	$K = ab'u'v + a'buv'$	$\delta + \frac{\lambda}{4}$

Pour composer ensuite ces quatre vibrations, il faut décomposer chacune d'elles en deux, l'une de retard o et l'autre de retard $\frac{\lambda}{4}$, ce qui donnera :

VIBRATIONS A DÉCOMPOSER.		AMPLITUDES DES VIBRATIONS DÉCOMPOSÉES.	
Amplitude.	Retard.	Retard o.	Retard $\frac{\lambda}{4}$.
V.	d.	$V \cos 2\pi \frac{d}{\lambda}$.	$V \sin 2\pi \frac{d}{\lambda}$.
F	o	F	o
G	$\frac{\lambda}{4}$	o	G
H	δ	$H \cos 2\pi \frac{\delta}{\lambda}$	$H \sin 2\pi \frac{\delta}{\lambda}$
K	$\delta + \frac{\lambda}{4}$	$- K \sin 2\pi \frac{\delta}{\lambda}$	$+ K \cos 2\pi \frac{\delta}{\lambda}$

Les vibrations de chaque colonne ayant même retard, leurs amplitudes s'ajoutent, ce qui donne deux sommes X et Y :

$$X = F + H\cos 2\pi\frac{\delta}{\lambda} - K\sin 2\pi\frac{\delta}{\lambda},$$

$$Y = G + H\sin 2\pi\frac{\delta}{\lambda} + K\cos 2\pi\frac{\delta}{\lambda}.$$

Enfin l'intensité finale de la lumière sera donnée par la relation $I = X^2 + Y^2$, d'où

$$I = (F^2 + G^2 + H^2 + K^2) + 2(FH + GK)\cos 2\pi\frac{\delta}{\lambda} + 2(GH - FK)\sin 2\pi\frac{\delta}{\lambda}.$$

Reste à calculer les trois termes dont se compose l'expression de I.

1° *Calcul de* $F^2 + G^2 + H^2 + K^2$. — Cette somme de quatre carrés se réduit à la somme de huit termes tels que $a^2b^2u^2v^2$, qui ne diffèrent les uns des autres que par l'accentuation de deux ou de quatre des facteurs qui les composent. On les rendra plus symétriques en substituant aux arcs simples α, β, ... les arcs doubles 2α, 2β, ... En désignant par de grandes lettres les sinus et les cosinus de ces arcs doubles, et en posant par exemple $\sin 2\alpha = A$ et $\cos 2\alpha = A'$, on aura d'abord

$$a^2 = \frac{1 - A'}{2}, \quad a'^2 = \frac{1 + A'}{2},$$

et alors les produits pourront s'écrire

$$a^2b^2u^2v^2 = \frac{1}{16}(1 - A')(1 - B')(1 - U')(1 - V'),$$

$$a'^2b'^2u'^2v'^2 = \frac{1}{16}(1 + A')(1 + B')(1 + U')(1 + V').$$

Les autres ne différeront de ceux-ci que par le changement de signe de deux des quatre cosinus A', B', U', V'. Il en ré-

sulte qu'en faisant la somme des huit produits, les termes du premier, du deuxième et du troisième degré se détruiront et qu'il ne restera que la somme des huit termes extrêmes, 1 et $A'B'U'V'$. On aura donc, en définitive,

$$F^2 + G^2 + H^2 + K^2 = \frac{1}{2}(1 + A'B'U'V').$$

2° *Calcul de* $2(FH + GK)$. — La somme des deux produits donne immédiatement

$$FH + GK = aa'bb' - uu'vv'(a'^2 - a^2)(b'^2 - b^2)$$
$$= \frac{1}{4}AB - \frac{1}{4}UVA'B'.$$

Donc

$$2(FH + GK) = \frac{1}{2}(AB - A'B'UV).$$

3° *Calcul de* $2(GH - FK)$. — La différence des deux produits donne immédiatement

$$GH - FK = aa'uu'(b'^2 - b^2) + bb'vv'(a'^2 - a^2)$$
$$= \frac{1}{4}AUB' + \frac{1}{4}BVA'.$$

Donc

$$2(GH - FK) = \frac{1}{2}(AB'U + A'BV).$$

On a donc, pour l'expression de l'intensité I de la lumière qui a traversé tout le système,

$$2I = 1 + A'B'U'V' + (AB - A'B'UV)\cos 2\pi\frac{\delta}{\lambda}$$
$$+ (AB'U + A'BV)\sin 2\pi\frac{\delta}{\lambda} \quad [1].$$

---

[1] Cette équation diffère de celle que j'ai donnée dans mon Mémoire de 1859, uniquement par le signe de δ. Cela tient à ce que δ est ici de même signe que le cristal, tandis que dans le travail précédent, où je ne considérais que le spath, j'avais pris δ comme positif, quoique le spath soit un cristal négatif.

Telle est l'équation générale; c'est en la discutant que nous devons trouver tous les phénomènes de la polarisation rectiligne, circulaire ou elliptique. Pour ne pas compliquer l'exposition que nous allons en faire, nous allons d'abord nous borner au cas de la *lumière parallèle,* c'est-à-dire que nous observerons d'abord les lames dans l'appareil de Norremberg. Dans ces conditions, tous les rayons du faisceau lumineux traversant la même épaisseur du cristal dans la même direction, le retard imprimé par la lame sera le même pour tous les rayons, la coloration produite sera la même dans toute l'étendue de la lame et donnera toujours des *teintes plates*.

III.

DISCUSSION DE L'ÉQUATION GÉNÉRALE POUR LA LUMIÈRE PARALLÈLE.

PREMIER CAS.

La lumière est polarisée rectilignement des deux côtés.

Cette condition est remplie quand les micas sont supprimés ou quand leurs axes coïncident avec les directions des vibrations à l'entrée et à la sortie. Alors $\alpha = \beta = 0$, $A = B = 0$ et $A' = B' = 1$. Il est inutile de recourir à l'équation générale : il suffit de consulter le Tableau de la page 502. On y verra que, sur les huit vibrations composantes, six s'annulent, et il ne reste plus que les deux vibrations uv et $-u'v'$, de retard δ.

En les composant par la règle connue, on trouve pour l'intensité

$$I = (u'v' - uv)^2 + 4uu'vv' \sin^2 \pi \frac{\delta}{\lambda}.$$

Si l'on désigne par θ l'angle VCV' des vibrations extrêmes,

qui est ici égal à $\upsilon + \varphi$ (*fig.* 2), l'expression de l'intensité devient

$$I = \cos^2\theta + \sin 2\varphi \sin 2(\theta - \varphi) \sin^2\pi \frac{\delta}{\lambda}.$$

C'est la formule connue des lames minces observées dans la lumière polarisée rectilignement. Comme elle est classique et étudiée à fond dans les Traités de Physique, je voudrais ne pas m'en occuper; j'ai besoin cependant d'en rappeler les conséquences fondamentales, celles qui différencient ces phénomènes simples de la polarisation chromatique, de ceux que nous devons étudier plus tard.

Dans cette formule, δ et λ sont relatifs à une couleur déterminée et varient d'une couleur à l'autre. Si nous opérons avec la lumière blanche, il faudra considérer cette lumière d'intensité 1 comme composée de certaines quantités de rouge, d'orangé, de jaune, etc., que nous désignerons par R, O, J, ..., et en général par K, de sorte que nous devrons écrire

$$1 = R + O + J + \ldots = \Sigma K.$$

Les termes qui dépendent du retard seront alors successivement $R \sin^2\pi \frac{\delta_r}{\lambda_r}$, $O \sin^2\pi \frac{\delta_0}{\lambda_0}$, ..., en général $K \sin^2\pi \frac{\delta}{\lambda}$, de sorte que, en additionnant les intensités de toutes les couleurs qui ont traversé la lame, nous aurons

$$I = \cos^2\theta\, \Sigma K + \sin 2\varphi \sin 2(\theta - \varphi) \Sigma K \sin^2\pi \frac{\delta}{\lambda_k}.$$

Mais ΣK représente la lumière blanche d'intensité 1, et $\Sigma K \sin^2\pi \frac{\delta}{\lambda}$ représente un mélange de toutes les couleurs dans des proportions différentes de celles qui forment le blanc. Ce mélange donnera une certaine couleur C, représentée par l'équation

$$C = \Sigma K \sin^2\pi \frac{\delta}{\lambda}.$$

L'intensité du faisceau émergent sera, d'après ces conventions,

$$I = \cos^2\theta + \sin 2\varphi \sin 2(\theta - \varphi) C.$$

Ce faisceau sera donc composé de lumière blanche d'intensité $\cos^2\theta$ et d'une fraction de la couleur C, représentée par $\sin 2\varphi \sin 2(\theta - \varphi)$. Ainsi :

1° *L'image est colorée.*

Si nous faisons tourner l'analyseur de 90°, ce qui revient à remplacer θ par $90° + \theta$, la formule se change en celle-ci,

$$I' = \sin^2\theta - \sin 2\varphi \sin 2(\theta - \varphi) C,$$

et, comme $I + I' = 1$, on voit que les deux images sont complémentaires. Si C représente du rouge, par exemple, la première image sera formée de blanc plus du rouge, et la seconde de blanc moins du rouge, c'est-à-dire de vert. Mais jamais on ne verra d'autres couleurs. Ainsi :

2° *En tournant l'analyseur, l'image passe à sa complémentaire, mais ne peut pas montrer d'autres couleurs.*

Si, laissant l'analyseur immobile, nous tournons la lame autour du rayon, nous trouverons, en faisant un tour entier, huit positions pour lesquelles la coloration est nulle et qui correspondent à $\sin 2\varphi = 0$ et $\sin 2(\theta - \varphi) = 0$. En passant de l'une à l'autre, l'image se change en sa complémentaire, si θ n'est ni zéro ni 90°. Si les sections principales du polariseur et de l'analyseur sont parallèles ou croisées, la rotation de la lame ne change plus la teinte, mais change encore l'intensité de l'image. Ainsi :

3° *La rotation de la lame autour du rayon change la teinte ou au moins l'intensité de l'image.*

La coloration de la lame est maximum quand $\theta = 90°$ et $\varphi = 45°$, et l'on a alors

$$I = C.$$

Ainsi :

4° *La coloration propre de la lame C ou la coloration maximum s'observe quand l'analyseur est à l'extinction et la section principale de la lame à 45°.*

Si, au contraire, l'analyseur et le polariseur avaient leurs sections principales parallèles, ce serait la teinte complémentaire qui apparaîtrait avec son maximum d'éclat, et l'on aurait dans ce cas

$$I' = 1 - C.$$

C'est à Fresnel que nous devons la théorie de ce premier cas de la polarisation chromatique, d'où découlent tous les autres. Elle est renfermée dans le Mémoire qu'il a présenté à l'Académie le 6 octobre 1816, *Sur l'influence réciproque des rayons polarisés* (¹). Il l'a exposée plus simplement dans un second Mémoire du 19 janvier 1818, sous le titre de *Supplément au Mémoire sur les modifications que la réflexion imprime à la lumière polarisée* (²). Il examine dans ce nouveau travail non seulement le cas d'une lame mince cristallisée, mais encore celui de deux lames croisées. On y verra que la théorie, dans ce dernier cas, n'est pas beaucoup moins compliquée que la théorie générale que nous avons exposée précédemment.

M. Arago a fait en 1821 un Rapport sur ces travaux (³), et Fresnel les a lui-même exposés dans nos *Annales* (⁴).

DEUXIÈME CAS.

La lumière est polarisée circulairement d'un seul côté.

Si la lumière est polarisée circulairement à l'entrée, il faut faire dans la formule générale $\alpha = \pm 45°$ et $6 = 0$,

(¹) *OEuvres de Fresnel*, t. I, n° XV (B), § 24 à 28, p. 429.

(²) *Ibid.*, t. I, n° XVII, § 1 à 7, p. 487.

(³) *Ibid.*, n° XX, et *Annales de Chimie et de Physique*, t. XVII, p. 80.

(⁴) *Ibid.*, n° XXII, et *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXII, p. 102, 167 et 312.

d'où $A = \pm 1$, $A' = 0$ et $B = 0$, $B' = 1$, ce qui donne

$$2I = 1 \pm U \sin 2\pi \frac{\delta}{\lambda}.$$

Si, au contraire, la lumière est polarisée rectilignement et analysée circulairement, $\alpha = 0$, $\beta = \pm 45°$, et l'on trouve

$$2I = 1 \pm V \sin 2\pi \frac{\delta}{\lambda}.$$

Les deux formules sont semblables, comme on devait le prévoir. Considérons spécialement le deuxième cas, c'est-à-dire supposons que la lame placée sur le porte-objet de l'appareil de Norremberg soit observée avec un analyseur circulaire; l'intensité de l'image simple sera donnée par l'équation

$$2I = 1 \pm \sin 2\varphi \sin 2\pi \frac{\delta}{\lambda},$$

dans laquelle le signe $+$ se rapporte au circulaire droit et le signe $-$ au circulaire gauche.

Si l'on observe dans la lumière blanche et si l'on appelle C' la couleur formée par le mélange de tous les rayons simples,

$$C' = \Sigma K \sin 2\pi \frac{\delta}{\lambda},$$

et l'intensité de l'image peut s'écrire

$$2I = 1 \pm \sin 2\varphi\, C'.$$

Les images sont donc colorées, et elles sont complémentaires dans les deux circulaires, puisque leur somme est égale à l'unité. On les observe simultanément si l'on emploie pour analyseur un prisme biréfringent combiné avec un mica d'un quart d'onde, dont l'axe est sur la bissectrice des deux vibrations ordinaire et extraordinaire. Le prisme biréfringent donne alors deux circulaires de

sens contraires, et l'on voit bien que les deux images sont complémentaires, car dans leur partie commune elles reproduisent du blanc.

L'azimut de l'analyseur n'entrant pas dans la formule, la rotation de l'analyseur ne change plus les couleurs.

Elles changent au contraire par la rotation de la lame. Elles deviennent complémentaires quand la lame a tourné de 90°. La coloration est nulle quand la section principale est parallèle ou perpendiculaire à la vibration incidente, $\varphi = 0$ ou $90°$. Elle est maximum quand cette section est à 45°, ou pour $\varphi = \pm 45°$.

Cette coloration n'est pas la même qu'avec la polarisation rectiligne. On a, en effet, pour $\varphi = 45°$:

	Analyseur rectiligne.		Analyseur circulaire.
Image extraord..	$I = C$	Circul. droit. .	$I' = \frac{1}{2}(1 + C')$
Image ordinaire.	$I = 1 - C$	Circul. gauche.	$I' = \frac{1}{2}(1 - C')$

Le cas de la lumière polarisée circulairement d'un seul côté a aussi été étudié par Fresnel, et il y est même revenu plusieurs fois. Après avoir trouvé les parallélépipèdes d'un quart d'onde dans son travail du 10 novembre 1817, *Sur les modifications que la réflexion imprime à la lumière polarisée,* il les a combinés avec les lames minces cristallisées [1]. Il a simplifié l'exposition de ces phénomènes l'année suivante dans un supplément au Mémoire précédent; c'est là qu'il faut aller la chercher [2]. Enfin, dans un troisième Mémoire consacré au cristal de roche, il rappelle, en commençant, les propriétés du rayon polarisé circulairement [3].

---

[1] *OEuvres de Fresnel,* t. I, n° XVI, § 34 à 37, p. 476.
[2] *Ibid.,* n° XVII, § 8 à 10, p. 501.
[3] *Ibid.,* n° XXVII, p. 720.

TROISIÈME CAS.

La lumière est polarisée circulairement des deux côtés.

La lumière sera polarisée circulairement à l'entrée si $\alpha = 45°$. Elle sera polarisée circulairement à la sortie si $\beta = \pm 45°$, en prenant le signe + si les circulaires sont de sens contraires, et le signe — si les circulaires sont de même sens. On a donc, d'une manière générale,

$$\alpha = 45°, \quad \text{d'où} \quad A = 1, \quad A' = 0,$$
$$\beta = \pm 45°, \quad \text{d'où} \quad B = \pm 1, \quad B' = 0.$$

L'équation générale devient alors, pour les rayons simples,

$$2I = 1 \pm \cos 2\pi \frac{\delta}{\lambda},$$

ou bien, en distinguant les deux cas :

1° Si les circulaires sont de même sens,

$$I = \sin^2 \pi \frac{\delta}{\lambda};$$

2° Si les circulaires sont de sens contraires,

$$I = \cos^2 \pi \frac{\delta}{\lambda}.$$

Quand on opère dans la lumière blanche, il faut d'abord composer la couleur C,

$$C = \Sigma K \sin^2 \pi \frac{\delta}{\lambda},$$

et les deux images sont :

1° Pour les circulaires de même sens,

$$I = C;$$

2° Pour les circulaires de sens contraires,

$$I = 1 - C.$$

Elles sont donc complémentaires. On peut les observer simultanément avec un analyseur circulaire biréfringent, c'est-à-dire avec un prisme biréfringent combiné avec un quart d'onde à 45°. Dans la partie commune, les deux images reproduisent du blanc.

Cette fois, l'équation ne contenant plus ni l'azimut de la lame ni celui de l'analyseur, les couleurs restent les mêmes quand on tourne soit la lame, soit l'analyseur.

Et ces couleurs elles-mêmes sont précisément les couleurs C et $1 - C$ que l'on observe dans la polarisation rectiligne.

QUATRIÈME CAS.

La polarisation est elliptique; ellipses égales des deux côtés.

Lorsque les quarts d'onde ne sont pas dans les azimuts 0, 45° ou 90°, la polarisation est elliptique et les phénomènes se déduisent de l'équation générale, qui est de la forme

$$2I = R + P\cos 2\pi\frac{\delta}{\lambda} + Q\sin 2\pi\frac{\delta}{\lambda}.$$

Outre les cas que nous avons déjà étudiés, il y en a d'autres dans lesquels cette équation se simplifie par la suppression d'un terme du second membre.

Introduisons-y l'angle des micas $\mu = \upsilon + \varphi$; nous aurons d'abord, avec les notations convenues,

$$U = MV' - VM',$$
$$U' = M'V' + MV.$$

En substituant ces valeurs dans R, P, Q, on trouve, pour ces coefficients,

$$R = 1 + A'B'M'V'^2 + A'B'MVV',$$
$$P = AB + A'B'M'V^2 - A'B'MVV',$$
$$Q = AB'MV' + V(A'B - AB'M').$$

On ne voit aucun moyen d'annuler R et P, tandis que Q devient nul si l'on pose

$$M = 0 \quad \text{et} \quad AB'M' - BA' = 0.$$

L'équation se réduit alors à celle-ci,

$$2I = 1 + A'B'M'V'^2 + (AB + A'B'M'V^2)\cos 2\pi\frac{\delta}{\lambda},$$

qui peut se mettre sous la forme suivante :

$$2I = 1 + AB + A'B'M' - 2(AB + A'B'M'V^2)\sin^2\pi\frac{\delta}{\lambda}.$$

La première condition $M = 0$ est satisfaite quand les micas sont parallèles ou croisés; la deuxième condition se dédouble aussi dans les deux cas, ce qui nous en fait quatre en tout, savoir :

1° $\mu = 0$, $M' = 1$, $\sin 2(6 - \alpha) = 0$, d'où $6 = \alpha$,
2° $\mu = 0$, » $6 = 90° + \alpha$,
3° $\mu = 90°$, $M' = -1$, $\sin 2(6 + \alpha) = 0$, » $6 = -\alpha$,
4° $\mu = 90°$, » $6 = 90° - \alpha$.

Dans la deuxième et la troisième combinaison, $B = -A$, $M'B' = -A'$, et l'équation devient

$$I = (1 - \cos^2 2\alpha \cos^2 2\varphi)\sin^2\pi\frac{\delta}{\lambda}.$$

Dans la première et la quatrième combinaison, $B = A$, $M'B' = A'$, et l'on a

$$I' = 1 - (1 - \cos^2 2\alpha \cos^2 2\varphi)\sin^2\pi\frac{\delta}{\lambda}.$$

L'image est alors complémentaire de la précédente. Si l'on opère dans la lumière blanche et si l'on désigne par C la couleur $\Sigma K \sin^2\pi\frac{\delta}{\lambda}$, la première image est

$$I = (1 - \cos^2 2\alpha \cos^2 2\varphi)C.$$

Dans cette expression, α, ou l'azimut du premier mica, est déterminé, et par conséquent aussi celui de l'analyseur;

l'azimut de la lame φ est seul variable. On voit que l'image est toujours colorée, puisque le coefficient de la teinte ne peut pas s'annuler. En faisant tourner la lame, on peut faire varier l'intensité de la teinte, mais non sa couleur.

La couleur est maximum et égale à C quand $\varphi = 45^\circ$ ou quand la lame est à 45° du premier mica. On retrouve alors la couleur de la polarisation rectiligne.

La couleur est minimum et égale à $\sin^2 2\alpha\, C$ pour $\varphi = 0$ ou 90°, c'est-à-dire lorsque la lame est parallèle ou perpendiculaire au premier mica.

Pour vérifier ces résultats, mettons le premier mica à $22^\circ 30' = \alpha$ et la lame à $45^\circ = \varphi$; plaçons ensuite l'analyseur dans un azimut θ qui convienne aux quatre cas, et nous trouverons :

	θ.	Couleur observée.
1. Micas parallèles..........	45°	Vert $= 1 - C$
2. Micas parallèles..........	135	Rouge $= C$
3. Micas perpendiculaires....	90	Rouge $= C$
4. Micas perpendiculaires.....	0	Vert $= 1 - C$

Les quatre combinaisons peuvent se définir ainsi. Les micas sont parallèles et sur la bissectrice de l'angle des vibrations extrêmes ou à 45° de cette bissectrice, ou bien les micas sont croisés et les vibrations extrêmes sont parallèles ou croisées.

Si l'on combine les vibrations extrêmes avec les micas voisins, on obtient des ellipses égales pour la même valeur de α. Les trajectoires elliptiques sont superposées et de sens contraires dans la première et la quatrième combinaison ; elles sont croisées et de même sens dans la deuxième et la troisième.

Jusqu'ici nous n'avons porté notre attention que sur la position des quarts d'onde par rapport au polariseur et à l'analyseur, et dans tous les cas que nous avons examinés nous n'avons trouvé que des images qui pouvaient seule-

ment se changer en leurs complémentaires. Il nous reste à étudier une série d'autres cas qui dépendent principalement de la position des micas par rapport à la lame cristallisée. Ce sont les plus curieux de tous, et l'on va voir qu'ils produisent dans la lame des changements de couleur beaucoup plus complets.

CINQUIÈME CAS.

Combinaison de Fresnel : micas croisés, section principale de la lame à 45° de celles des micas.

Cette combinaison, la plus curieuse de toutes, est aussi celle que Fresnel a le plus étudiée. Il l'a d'abord signalée dans son Mémoire *Sur la réflexion de la lumière polarisée* (1), puis il en a donné la théorie complète dans le supplément à ce Mémoire (2), et il y est revenu souvent par la suite.

Cette théorie se déduit avec facilité de notre équation générale; il faut distinguer deux cas que nous désignerons par les lettres D et G.

D. *Micas croisés; section principale de la lame sur la bissectrice de l'angle des micas.* — Il faut faire, dans ce cas,

$$\varphi = \nu = 45^\circ \quad (\textit{fig. } 2),$$

d'où

$$V = U = +1 \quad \text{et} \quad V' = U' = 0,$$

et l'équation générale devient

$$\begin{aligned} 2I &= 1 - (A'B' - AB)\cos 2\pi\frac{\delta}{\lambda} + (AB' + BA')\sin 2\pi\frac{\delta}{\lambda} \\ &= 1 - \cos 2(\alpha + \beta)\cos 2\pi\frac{\delta}{\lambda} + \sin 2(\alpha + \beta)\sin 2\pi\frac{\delta}{\lambda} \\ &= 1 - \cos 2\left(\alpha + b + \pi\frac{\delta}{\lambda}\right), \end{aligned}$$

(1) *Œuvres de Fresnel*, t. I, n° XVI, § 21, p. 460.

(2) *Ibid.*, n° XVII, § 11, p. 505 à 507. — *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXVIII, p. 147; 1825.

d'où

$$I = \sin^2\left(\alpha + 6 + \pi\frac{\delta}{\lambda}\right).$$

Si nous introduisons dans cette formule l'azimut θ de l'analyseur et si nous remarquons (*fig.* 2) que

$$\theta = VCV' = \alpha + 6 + 90^\circ,$$

nous aurons, en définitive,

$$(D) \qquad I = \cos^2\left(\theta + \pi\frac{\delta}{\lambda}\right).$$

G. *Micas croisés ; section principale de la lame perpendiculaire à la bissectrice de l'angle des micas.* — Il faut faire cette fois

$$\varphi = 135^\circ, \quad \upsilon = -45^\circ,$$

ou bien

$$V = U = -1 \quad \text{et} \quad V' = U' = 0;$$

comme, d'ailleurs, l'expression de θ est toujours la même, on trouvera

$$(G) \qquad I = \cos^2\left(\theta - \pi\frac{\delta}{\lambda}\right).$$

En représentant par ρ l'angle $\pi\frac{\delta}{\lambda}$, l'expression générale de l'intensité sera, dans les deux cas,

$$I = \cos^2(\theta \pm \rho).$$

Que signifie cette équation? Si la lame n'existait pas ou si δ était nul, la lumière serait éteinte pour $\theta = 90^\circ$, lorsque le polariseur et l'analyseur seraient croisés. Mais, si la lame existe, la lumière n'est éteinte que pour $\theta \pm \rho = 90^\circ$, c'est-à-dire pour $\theta = 90^\circ - \rho$ dans le premier cas et pour $\theta = 90^\circ + \rho$ dans le second. Ainsi, l'analyseur étant d'abord à l'extinction, l'interposition de la

lame fait reparaître la lumière, et pour la faire disparaître de nouveau il faut tourner l'analyseur de l'angle ρ à droite ou à gauche. Notre équation nous apprend donc que la lame a pris un pouvoir rotatoire semblable à celui que possède naturellement le quartz perpendiculaire; le signe + correspond à une rotation droite et le signe — à une rotation gauche.

Si la lame est un quartz parallèle, le pouvoir rotatoire est

$$\rho = \pi \frac{(m' - m)e}{\lambda};$$

il est donc proportionnel à l'épaisseur e, et il augmente lorsque le ton de la couleur monte ou lorsque λ diminue; ce sont les lois de Biot pour le quartz perpendiculaire.

Si l'on opère dans la lumière blanche, l'image prend une couleur Q, donnée par la formule

$$Q = \Sigma K \cos^2(\theta \pm \rho).$$

Cette couleur varie avec θ, et par conséquent avec la position de l'analyseur, et elle passe par toutes les teintes; mais elle ne varie pas quand on tourne le système autour du rayon, puisque l'azimut de la lame n'est pas dans l'équation.

Ce double caractère différencie complètement les couleurs du quartz perpendiculaire de celles du quartz parallèle, quand on les observe tous les deux dans la lumière polarisée rectilignement. Ainsi, la combinaison de Fresnel transforme, pour ainsi dire, le quartz parallèle en quartz perpendiculaire.

Remarque importante. — L'effet produit par la rotation de l'analyseur étant indépendant de la position du premier mica, on peut mettre celui-ci dans l'azimut zéro ou 90°, et alors il ne sert à rien et on peut le supprimer. Si donc on se contente de mettre la lame dans l'azimut 45° et qu'on lui superpose un mica de telle sorte que sa section

principale soit parallèle ou perpendiculaire au plan de polarisation de la lumière incidente, la rotation de l'analyseur fera passer l'image par toutes les teintes du quartz perpendiculaire. Le quartz parallèle prendra une rotation gauche, si la section principale de la lame est à gauche de celle du mica; droite, si la lame est à droite.

SIXIÈME CAS.

Quartz perpendiculaire : théorie de Fresnel.

« C'est cette analogie, entre les propriétés optiques du quartz parallèle dans la combinaison précédente et celle des plaques de quartz perpendiculaire, qui a fait prévoir à Fresnel les caractères particuliers de la double réfraction que ce cristal exerce dans le sens de son axe (1). »

Dans la combinaison précédente, la section principale de la lame parallèle étant à 45° des axes des micas croisés, les deux vibrations rectangulaires qui doivent la traverser forment avec les axes des micas des circulaires de sens contraires, qui se propagent dans la lame avec des vitesses différentes. On retrouvera ces résultats avec le quartz perpendiculaire si l'on démontre, ce qui est facile, que la vibration rectiligne qui rencontre la lame peut être remplacée par deux circulaires de sens contraires, et si l'on suppose, ce qui est purement gratuit, que ces deux circulaires se propagent suivant l'axe du quartz avec des vitesses différentes. Ce sont ces idées que Fresnel a appliquées dans son Mémoire de 1818, *Sur les couleurs développées dans les fluides homogènes par la lumière polarisée* (2).

---

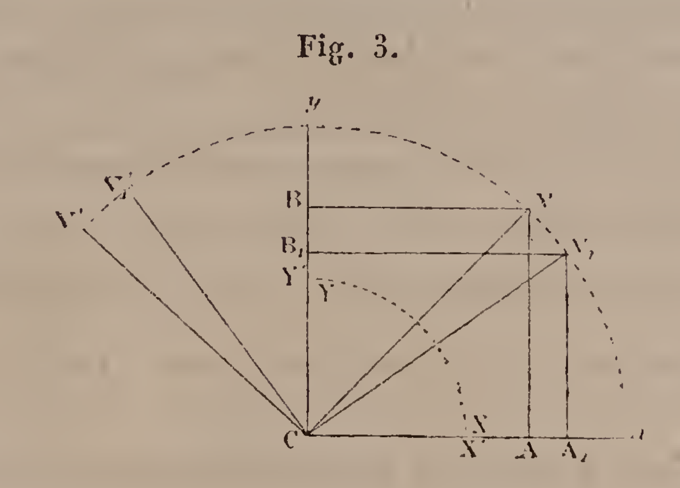
(1) *OEuvres de Fresnel*, t. I, p. 721, Mémoire n° XXVII, et *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXVIII, p. 147; 1825. — *Bulletin de la Société philomathique pour* 1822, p. 191.

(2) *OEuvres de Fresnel*, t. I, n° XXIII, p. 655.

Rappelons sommairement cette théorie célèbre, la seule que l'on connaisse pour expliquer le pouvoir rotatoire du quartz et des corps qui agissent comme lui sur la lumière polarisée.

D'abord, on peut toujours décomposer une vibration rectiligne CV (*fig.* 3) suivant deux axes rectangulaires Cx

Fig. 3.



et Cy placés à 45° de sa direction. La vibration d'amplitude 1 sera alors remplacée par deux vibrations rectangulaires CA et CB de même phase et d'amplitudes $\sqrt{\frac{1}{2}}$.

Nous pourrons ensuite décomposer chacune de ces deux vibrations rectangulaires en deux autres de même direction, et ayant sur la vibration primitive les retards $-\frac{\lambda}{8}$ et $+\frac{\lambda}{8}$. La règle pour faire cette décomposition est bien connue, et elle nous conduit au Tableau suivant :

			Retards.
$CV = 1$	$CA = \sqrt{\frac{1}{2}}$	$CX = \frac{1}{2}$..........	$-\frac{\lambda}{8}$
		$CX' = \frac{1}{2}$..........	$+\frac{\lambda}{8}$
	$CB = \sqrt{\frac{1}{2}}$	$CY = \frac{1}{2}$..........	$-\frac{\lambda}{8}$
		$CY' = \frac{1}{2}$..........	$+\frac{\lambda}{8}$

Mais ces quatre nouvelles vibrations, rectangulaires deux à deux et de retard $\frac{\lambda}{4}$, pourront se recomposer ainsi : CX avec CY′, ce qui donnera un circulaire d'un certain sens, par exemple gauche, et CX′ avec CY, ce qui donnera un circulaire de sens contraire, par conséquent droit. Il est donc démontré que *tout rayon polarisé rectilignement peut être remplacé par deux rayons polarisés circulairement de sens contraires.*

Maintenant, si nous supposons avec Fresnel que *les circulaires de sens contraires se propagent suivant l'axe du quartz avec des vitesses différentes*, en appelant D la vitesse du circulaire droit et $d = \frac{1}{D}$ son indice, en même temps que G la vitesse du circulaire gauche et $g = \frac{1}{G}$ son indice, nous dirons que, après avoir traversé l'épaisseur e du cristal, les deux rayons auront pris un retard $(g - d)e$. Les quatre vibrations qui les composent sortiront donc du quartz dans les conditions suivantes :

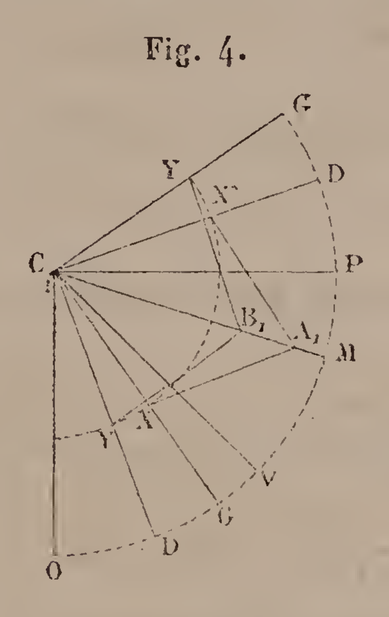
Vibrations.	Amplitudes.	Retards.
CX................	$\frac{1}{2}$	$-\frac{\lambda}{8} + ge$
CX′...............	$\frac{1}{2}$	$+\frac{\lambda}{8} + de$
CY................	$\frac{1}{2}$	$-\frac{\lambda}{8} + de$
CY′...............	$\frac{1}{2}$	$+\frac{\lambda}{8} + ge$

On pourrait projeter ces quatre vibrations sur la vibration émergente qui fait avec la vibration primitive un angle θ et composer les quatre vibrations ainsi obtenues par la méthode ordinaire ; mais on arrive plus facilement au résultat en composant les vibrations parallèles par la règle du parallélogramme de Fresnel.

Cette règle nous apprend que la résultante de deux vibrations parallèles, d'amplitudes a et a' et de retard δ, est la diagonale d'un parallélogramme qui aurait pour côtés a et a' et pour angle $2\pi\frac{\delta}{\lambda}$ et, de plus, que les différences de phase de la vibration résultante par rapport aux deux composantes sont égales aux angles que fait la diagonale avec chacun des deux côtés.

D'après cela, sur un cercle de rayon 1 (*fig.* 4) marquons

Fig. 4.



d'abord la vibration primitive CV de retard zéro, puis le point O à $-\frac{\pi}{4}$ correspondant au retard $-\frac{\lambda}{8}$ et le point P à $+\frac{\pi}{4}$ correspondant au retard $+\frac{\lambda}{8}$, ensuite les points G et D' correspondant aux retards $-\frac{\lambda}{8}+ge$ et $+\frac{\lambda}{8}+de$ des vibrations CX et CX', enfin les points D et G' correspondant aux retards $-\frac{\lambda}{8}+de$ et $+\frac{\lambda}{8}+ge$ des deux vibrations CY et CY'. La résultante des deux premières sera CA_1 sur la diagonale du losange $XCX'A_1$ ou sur la bissectrice de l'angle XCX'; elle coupe le cercle en un point M dont la distance au point V est égale à $\frac{\pi(g+d)e}{\lambda}$. La bis-

sectrice de l'angle YCY' ayant la même direction, la résultante CB_1 sera de même phase que CA_1; elles auront toutes deux avec la vibration initiale CV une différence de phase VM ou un retard égal à $\frac{1}{2}(g+d)e$. Ces vibrations, étant de même phase, se composeront comme des forces quand on connaîtra leurs amplitudes. Or le losange $XCX'A_1$ donne

$$CA_1 = \cos\tfrac{1}{2}XCX' = \cos\frac{1}{2}\left[\frac{\pi}{2} + 2\pi\frac{(d-g)e}{\lambda}\right],$$

ou, en traduisant les arcs en angles,

$$CA_1 = \cos\left[45° - 180°\frac{(g-d)e}{\lambda}\right],$$

de même

$$CB_1 = \cos\left[45° + 180°\frac{(g-d)e}{\lambda}\right].$$

Ces deux vibrations ont pour résultante CV_1 (*fig.* 3), qui est à droite de la vibration primitive CV d'un angle $\rho = 180°\frac{(g-d)e}{\lambda}$. Pour éteindre la vibration primitive CV, il fallait d'abord diriger la section principale de l'analyseur dans la direction CV', perpendiculairement à CV; mais l'interposition du quartz a fait reparaître la lumière et, pour l'éteindre de nouveau, il faut tourner l'analyseur à droite de l'angle ρ, en CV'_1. C'est ainsi qu'on reconnaît et qu'on mesure la *rotation du plan de polarisation*, produite par le quartz. Cette rotation est droite ou gauche suivant le signe de $g-d$. Elle est droite si $g-d$ est positif ou si la vitesse D est la plus grande, elle serait gauche si c'était la vitesse G. Le plan de polarisation tourne donc dans le sens du circulaire qui se propage avec la plus grande vitesse.

Les lois de cette rotation sont comprises dans la formule

$$\rho = 180\frac{(g-d)e}{\lambda}.$$

On voit donc qu'elle est positive ou négative, toujours proportionnelle à l'épaisseur et qu'elle va en augmentant à mesure que le ton de la couleur monte; ce sont les lois de Biot. Ce physicien avait annoncé en outre que la rotation était en raison inverse de λ^2; il faudrait alors que $(g - d)$ fût en raison inverse de λ. Mais des mesures plus précises de la rotation ont fait voir que Biot s'était trompé, et la loi de la dispersion est tout autre qu'il ne croyait. Suivant M. Stefan (1), les bandes du spectre cannelé du quartz étant équidistantes, les variations de la rotation doivent être proportionnelles aux variations de l'indice et, par conséquent, la rotation doit, comme l'indice, suivre la loi de Cauchy, ou doit être représentée par la formule $\rho = A + \frac{B}{\lambda^2}$, ce que l'auteur a vérifié. S'il en est ainsi, il faut que $g - d$ soit de la forme $P\lambda + \frac{Q}{\lambda}$. Des recherches sur ce sujet auraient une importance considérable pour confirmer ou renverser la théorie de Fresnel.

En résumé, nous voyons que le quartz perpendiculaire, observé dans la lumière homogène polarisée rectilignement, l'analyseur étant dans l'azimut θ, donne une image d'intensité

$$I = \cos^2(\theta \pm \rho),$$
$$\rho = \pi \frac{(g - d)e}{\lambda},$$

le signe + correspondant à une rotation droite et le signe — à une rotation gauche.

Dans la lumière blanche, la rotation n'étant pas la même pour toutes les couleurs, le mélange donnera une certaine couleur Q

$$Q = \Sigma K \cos^2(\theta \pm \rho).$$

Cette couleur ne change pas quand on tourne la lame;

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. III, p. 501; 1864.

mais, quand on tourne l'analyseur, elle change beaucoup et passe par toutes les teintes de la gamme colorée. Ce double caractère distingue, nous l'avons déjà dit, le quartz perpendiculaire du quartz parallèle quand on les observe tous deux isolément dans l'appareil de Norremberg.

Quand on tourne l'analyseur, on éteint successivement toutes les couleurs et on ne laisse subsister que leurs complémentaires. Quand on a éteint le jaune, on voit apparaître une couleur fleur de lin que Biot appelait la *teinte sensible*. Si l'on marche dans le sens de la rotation du quartz, on a éteint avant le jaune l'orangé, ce qui a donné du bleu, et après le jaune on éteindra le vert, ce qui donnera du rouge. On reconnaîtra donc le sens de la rotation du quartz, en tournant l'analyseur dans un sens tel que la couleur, en changeant successivement, passe du bleu au rouge; si, au contraire, on la voit passer du rouge au bleu, c'est qu'on a tourné en sens contraire de la rotation du quartz.

Il nous reste à comparer ces résultats avec ceux que nous avons trouvés précédemment.

Comparaison expérimentale des deux cas précédents.

La théorie conduit aux mêmes formules dans les deux cas précédents. En posant

Pour le quartz perpendiculaire... $\rho = \pi \frac{(g - d)e}{\lambda}$

Pour le quartz parallèle......... $\rho' = \pi \frac{(m' - m)e'}{\lambda}$

on a trouvé pour l'intensité de l'image

Pour le quartz perpendiculaire (sixième cas). $I = \cos^2(\theta \pm \rho)$

Pour le double système du quartz parallèle (cinquième cas)....................... $I = \cos^2(\theta \pm \rho')$

L'identité des deux formules nous montre l'identité des

lois que suivent les phénomènes. On obtiendrait l'identité des phénomènes eux-mêmes si les valeurs de ρ et de ρ' étaient identiques ou si l'on avait

$$\frac{(m'-m)e'}{\lambda} = \frac{(g-d)e}{\lambda}.$$

Par exemple, j'ai déjà dit que mon quartz parallèle donnait le rouge du second ordre, celui que Newton signale comme le plus éclatant, et qui dans les anneaux réfléchis est produit par une épaisseur d'air de $0^{mm},0005$: comme $m'-m$ est à peu près 0,01, il en résulte que ce quartz a une épaisseur d'environ 0,05 de millimètre. Le quartz perpendiculaire qui donne le même rouge est celui qu'Arago employait toujours; il a $0^{m},006$ d'épaisseur : il est donc 120 fois plus épais que le quartz parallèle, ce qui prouve que $g-d$ est pour cette couleur 120 fois plus petit que $m'-m$. Ce rapport ne sera pas nécessairement le même pour toutes les couleurs, parce que $g-d$ et $m'-m$ peuvent être des fonctions différentes de λ.

Ces deux quartz jumeaux sont précieux pour la vérification que nous voulons faire; deux quarts d'onde sont ensuite nécessaires, mais il n'est besoin d'aucun appareil spécial. On peut se servir de celui que M. H. Soleil a construit dans ce but et que j'ai déjà cité dans ces *Annales* (1). Mais il vaut encore mieux s'en passer et combiner directement les lames telles qu'elles se trouvent dans les collections. Celles que j'ai à ma disposition sont montées sur des lièges carrés de $0^{m},035$ de côté; les micas ont leur axe parallèle aux bords du liège et les lames cristallisées ont leur section principale suivant la diagonale du carré. Une petite caisse métallique, à bords échancrés, peut recevoir ces lames et les maintenir ensemble dans toutes les combinaisons utiles.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, p. 214.

Par exemple, il sera facile d'y mettre les micas croisés, et entre les deux un quartz parallèle, dont la section principale soit à 45° à gauche du premier mica; le système se comportera alors comme un quartz perpendiculaire gauche. Si l'on place à côté un quartz perpendiculaire gauche d'épaisseur convenable, il donnera la même couleur quand l'analyseur sera à l'extinction : supposons que ce soit le rouge du second ordre. Si l'on tourne l'analyseur à gauche, on verra les deux lames changer de couleur en restant toujours à peu près égales, ce qui prouve que la différence des deux indices varie à peu près de la même manière dans les deux lames.

Si la section principale du quartz parallèle était à 45°, non plus à gauche, mais à droite de l'axe du premier mica, le système se comporterait comme un quartz perpendiculaire droit.

On peut répéter l'observation sur une paire de quartz jaunes; mais cette fois la coïncidence des couleurs des deux quartz est loin d'être parfaite dans tous les azimuts, soit que les épaisseurs ne soient pas convenables, soit que $g-d$ et $m'-m$ ne soient pas réellement proportionnels pour toutes les couleurs.

Remarque. — Quand on tourne l'analyseur, la succession des couleurs est indépendante de la position des micas par rapport au polariseur; le premier mica peut donc être parallèle ou perpendiculaire à la vibration incidente, et alors il ne sert à rien : on peut le supprimer. Si donc on met simplement la lame parallèle dans l'azimut 45° et si on lui superpose un seul mica qui soit à 45° de la lame, la rotation de l'analyseur donnera les mêmes teintes qu'avec un quartz perpendiculaire.

Cette simplification trouve son application dans la belle expérience du papillon. On sait que ce papillon (ou toute autre figure) est gravé sur une lame de gypse qui se trouve avoir ainsi des épaisseurs variables correspondant à des

couleurs différentes. L'axe de la figure est à 45° des deux sections principales de la lame. Si donc on place cet axe dans l'azimut zéro ou 90°, la lame sera dans la position qui donne les couleurs les plus éclatantes. En tournant l'analyseur de 90°, on voit ces couleurs passer à leurs complémentaires, sans pouvoir obtenir d'autres teintes. On les obtiendra toutes au contraire, et le phénomène prendra plus d'éclat en mettant la lame entre deux micas croisés suivant la combinaison de Fresnel : c'est un premier moyen. Mais on simplifiera l'expérience en supprimant le premier mica, c'est-à-dire en mettant simplement un mica du côté de l'analyseur, soit dans l'azimut zéro, soit dans l'azimut 90°, de telle sorte que son axe soit à 45° des deux sections principales de la lame de gypse.

SEPTIÈME CAS.

Micas parallèles à 45° de la section principale de la lame.

Ce cas a encore été étudié par Fresnel, mais il ne lui a consacré que quelques lignes [1]. Il se déduit avec la même facilité que tous les autres de notre équation générale. Si la section principale est à 45° à gauche des micas, $\varphi = +45$, $\upsilon = -45$. On a alors $V = 1$, $U = -1$ et $V' = U' = 0$, et, en mettant ces valeurs dans l'équation générale, on trouve

$$\begin{aligned}
2I &= 1 + (A'B' + AB)\cos 2\pi\frac{\delta}{\lambda} + (BA' - AB')\sin 2\pi\frac{\delta}{\lambda} \\
&= 1 + \cos 2(6 - \alpha)\cos 2\pi\frac{\delta}{\lambda} + \sin 2(6 - \alpha)\sin 2\pi\frac{\delta}{\lambda}, \\
&= 1 + \cos 2\left(6 - \alpha - \pi\frac{\delta}{\lambda}\right),
\end{aligned}$$

[1] *Œuvres de Fresnel*, t. I, n° XXVII, p. 508.

d'où

$$I = \cos^2\left(6 - \alpha - \pi\frac{\delta}{\lambda}\right).$$

On peut introduire dans cette formule l'azimut θ de l'analyseur, et, comme ici $\theta = 6 + \alpha$, il en résulte

$$I = \cos^2\left(\theta - 2\alpha - \pi\frac{\delta}{\lambda}\right).$$

Si la section principale de la lame avait été placée à droite des micas, on aurait obtenu

$$I = \cos^2\left(\theta - 2\alpha + \pi\frac{\delta}{\lambda}\right).$$

Si donc on désigne, comme nous l'avons fait précédemment, l'angle $\pi\frac{\delta}{\lambda}$ par ρ, on aura dans les deux cas

$$I = \cos^2(\theta - 2\alpha \pm \rho).$$

Discussion. — 1° Si l'analyseur est à l'extinction ou si $\theta = 90°$, on a pour les deux cas

$$I = \sin^2(2\alpha \mp \rho).$$

En tournant le système des trois lames, la couleur change et prend des teintes analogues à celle de la polarisation rotatoire. La série des couleurs se produit dans un demi-quadrant et les couleurs complémentaires s'observent quand α varie de 45° et non de 90°; les couleurs identiques se reproduisent quand α varie de 90°, et non plus de 180°. C'est donc un phénomène de coloration rotatoire tout particulier.

2° Si α est constant et θ variable, l'image passe encore par toutes les couleurs; elles sont complémentaires quand l'analyseur a tourné de 90°.

3° Si $\alpha = 0$ ou 90°, l'équation devient

$$I = \cos^2(\theta \pm \rho).$$

C'est l'équation du quartz perpendiculaire.

4° Enfin, comme dans ce cas le premier mica ne sert

à rien, on peut le supprimer, comme on l'a vu à la fin de l'article précédent.

Toutes ces conséquences se vérifient parfaitement avec les lames employées précédemment.

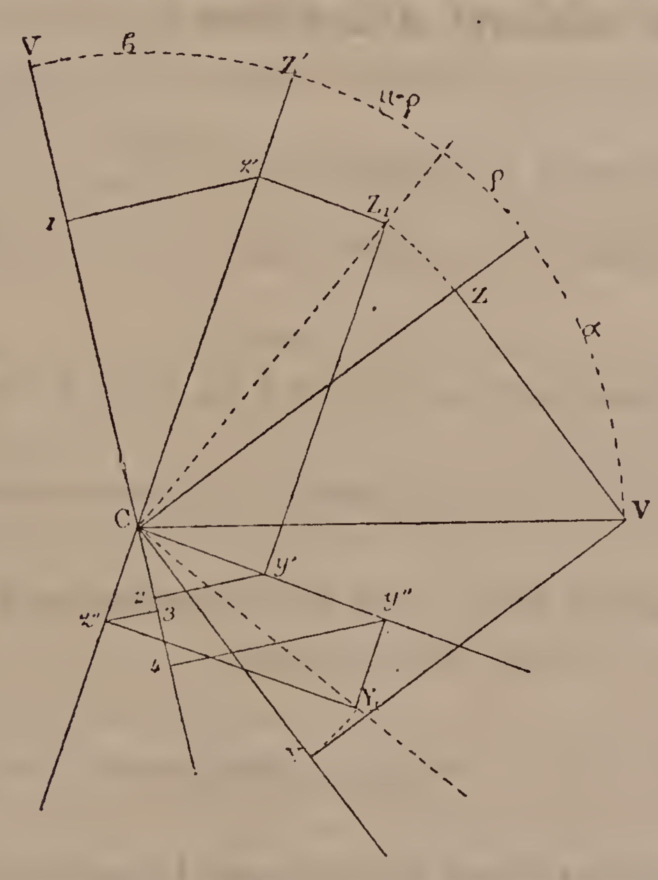
HUITIÈME CAS.

Quartz perpendiculaire combiné avec des micas d'un quart d'onde.

Puisque le quartz parallèle entre des micas d'un quart d'onde peut produire les effets du quartz perpendiculaire, on doit penser que le quartz perpendiculaire entre les mêmes micas pourra dans certains cas produire les effets d'un quartz parallèle. Étudions cette combinaison d'une manière générale.

La vibration incidente CV (*fig.* 5) se décompose dans le

Fig. 5.



premier mica en deux, $CZ = \cos\alpha$ et $CY = \sin\alpha$. Celles-ci, en traversant le quartz, tourneront d'un angle ρ et seront

remplacées par deux autres CZ_1 et CY_1, sans changement d'amplitudes. Le reste de la décomposition se fera de la manière habituelle et donnera le Tableau suivant, dans lequel μ représente l'angle des micas :

	DÉCOMPOSITION DE LA VIBRATION PAR		VIBRATIONS ÉMERGENTES.		
	le premier mica.	le second mica	Nos	Amplitudes.	Retards
$CV = 1$	$CZ = \cos\alpha = CZ_1$	$Cz' = \cos\alpha \cos(\mu - \rho)$	1	$-\cos\alpha \cos(\mu - \rho) \cos\beta$	$\frac{\lambda}{2}$
		$Cy' = \cos\alpha \sin(\mu - \rho)$	2	$+\cos\alpha \sin(\mu - \rho) \sin\beta$	$\frac{\lambda}{4}$
	$CY = \sin\alpha = CY_1$	$Cz'' = \sin\alpha \sin(\mu - \rho)$	3	$+\sin\alpha \sin(\mu - \rho) \cos\beta$	$\frac{\lambda}{4}$
		$Cy'' = \sin\alpha \cos(\mu - \rho)$	4	$+\sin\alpha \cos(\mu - \rho) \sin\beta$	0

Les quatre vibrations résultantes se recomposent facilement. Les deux extrêmes, ayant pour retard $\frac{\lambda}{2}$, se retranchent; les deux moyennes, étant de même phase, s'ajoutent. Elles se réduisent ainsi à deux :

$$
\begin{array}{ll}
 & \text{Retard.} \\
X = \cos(\mu - \rho)\cos(\beta - \alpha) \ldots\ldots\ldots\ldots & 0 \\
Y = \sin(\mu - \rho)\sin(\beta + \alpha) \ldots\ldots\ldots\ldots & \frac{\lambda}{4}
\end{array}
$$

L'intensité résultante sera alors $I = X^2 + Y^2$ ou

$$I = \sin^2(\beta + \alpha) + \cos^2(\mu - \rho)\cos 2\alpha \cos 2\beta.$$

Si l'on introduit dans cette équation l'azimut de l'analyseur $\theta = \beta + \mu + \alpha$, elle devient

$$I = \sin^2(\theta - \mu) + \cos^2(\mu - \rho)\cos 2\alpha \cos 2(\theta - \mu - \alpha).$$

Cette équation nous montre que le pouvoir rotatoire a disparu.

Discussion. — I. Si les micas sont croisés, $\mu = 90°$, et

l'équation devient, en se rappelant que $\rho = \pi \frac{\delta}{\lambda}$,

$$I = \cos^2\theta - \cos 2\alpha \cos 2(\theta - \alpha) \sin^2 \pi \frac{\delta}{\lambda}.$$

Dans la lumière blanche, en désignant toujours par $C = \Sigma K \sin^2 \pi \frac{\delta}{\lambda}$ la couleur de la lame parallèle dans la polarisation rectiligne, nous aurons

$$I = \cos^2\theta - \cos 2\alpha \cos 2(\theta - \alpha) C.$$

Dans le cas de la polarisation rectiligne nous avons trouvé, en appelant φ l'azimut de la lame parallèle de même couleur,

$$I_1 = \cos^2\theta + \sin 2\varphi \sin 2(\theta - \varphi) C_1.$$

1° Ces formules deviennent identiques si l'on pose $\alpha = \varphi \pm 45$, et, par conséquent, les deux systèmes présenteront toujours la même teinte, si les deux couleurs C et C_1 sont les mêmes.

2° Cette couleur aura le plus grand éclat pour $\varphi = 45°$, et par conséquent pour $\alpha = 0$ ou 90°. L'image devient alors

$$I = \cos^2\theta - \cos 2\theta C.$$

Si donc on place sur le support de l'appareil de polarisation d'abord un quartz parallèle dans l'azimut 45°, et à côté un quartz perpendiculaire conjugué, entre deux micas d'un quart d'onde croisés, dont le premier est dans l'azimut zéro ou 90°, on pourra tourner l'analyseur; les deux images seront toujours les mêmes.

3° Mais alors le premier mica ne sert à rien, et on peut le supprimer. On aura donc encore le même résultat si l'on place simplement sur le quartz perpendiculaire un mica d'un quart d'onde, dont l'axe coïncide avec la vibration incidente ou lui soit perpendiculaire.

II. Si les micas sont parallèles, l'équation devient

$$I = \sin^2\theta + \cos 2\alpha \cos 2(\theta - \alpha) \cos^2 \pi \frac{\delta}{\lambda}.$$

C'est encore une image analogue à celle des lames parallèles dans la polarisation rectiligne. Si l'on fait dans cette expression $\alpha = 0$ ou $90°$, ou si l'on supprime le premier mica en plaçant l'autre dans les azimuts zéro ou $90°$, l'équation devient, comme avec les micas croisés :

$$I = \sin^2\theta + \cos 2\theta \cos^2 \pi \frac{\delta}{\lambda}$$

$$= \cos^2\theta - \cos 2\theta \sin^2 \pi \frac{\delta}{\lambda},$$

et dans la lumière blanche

$$I = \cos^2\theta - \cos 2\theta C,$$

Ainsi, quand le quartz perpendiculaire est entre deux micas, il perd toujours son pouvoir rotatoire; de plus, il se comporte exactement comme une lame parallèle quand les micas sont parallèles ou croisés, ou même quand il n'y a que le mica oculaire dans les azimuts principaux.

Tous ces phénomènes s'observent facilement.

Les deux quartz rouges jumeaux, l'un parallèle et l'autre perpendiculaire, qui nous ont déjà servi précédemment, sont d'un emploi très commode pour ces nouvelles observations comme pour les premières. Ils sont montés dans des bonnettes rondes de 18^{mm}; on peut les placer dans un trou de même diamètre pratiqué au centre d'une plaque carrée de liège ayant la dimension normale de nos plaques ou 35^{mm}. Celle-ci est alors placée entre deux micas d'un quart d'onde parallèles ou croisés, dans la petite caisse à cristaux, que l'on met sur le support de l'appareil de Norremberg. De même que nous avons vu le quartz parallèle se comporter dans ce cas comme un quartz perpendiculaire, de même nous pourrons voir le quartz perpendi-

culaire perdre son pouvoir rotatoire et se comporter comme un quartz parallèle dont la section principale serait à 45° des micas; il montrera pour toutes les positions de l'analyseur les mêmes couleurs qu'un quartz parallèle placé à côté dans l'azimut 45°. Si l'on suppose que le premier mica est dans l'azimut 0 ou 90°, on pourra le supprimer et alors la comparaison se fera plus facilement en plaçant les deux quartz dans une fiche à deux trous voisins, de manière à pouvoir les embrasser d'un seul coup d'œil. Le quartz parallèle étant dans l'azimut 45°, si on les recouvre tous les deux d'un seul mica d'un quart d'onde, ils sembleront avoir changé de rôle; car, en tournant l'analyseur, le quartz parallèle se comportera comme un quartz perpendiculaire et le quartz perpendiculaire comme un quartz parallèle dans les conditions ordinaires.

Il est inutile de pousser plus loin cette discussion : j'ai examiné les cas les plus intéressants et j'ai montré avec quelle facilité ils se déduisent de l'équation générale. On ne peut pas douter que cette équation ne renferme réellement la théorie de tous les cas particuliers qui peuvent se présenter.

IV.

Appareil de Wheatstone pour la polarisation elliptique.

Cet appareil repose sur les lois de la réflexion métallique. Wheatstone ne l'a décrit qu'en 1871 ([1]); mais il est beaucoup plus ancien, car M. Duboscq le construit, d'après les indications de l'auteur, depuis 1852. Il est représenté dans la *fig.* 6 au cinquième de sa grandeur naturelle.

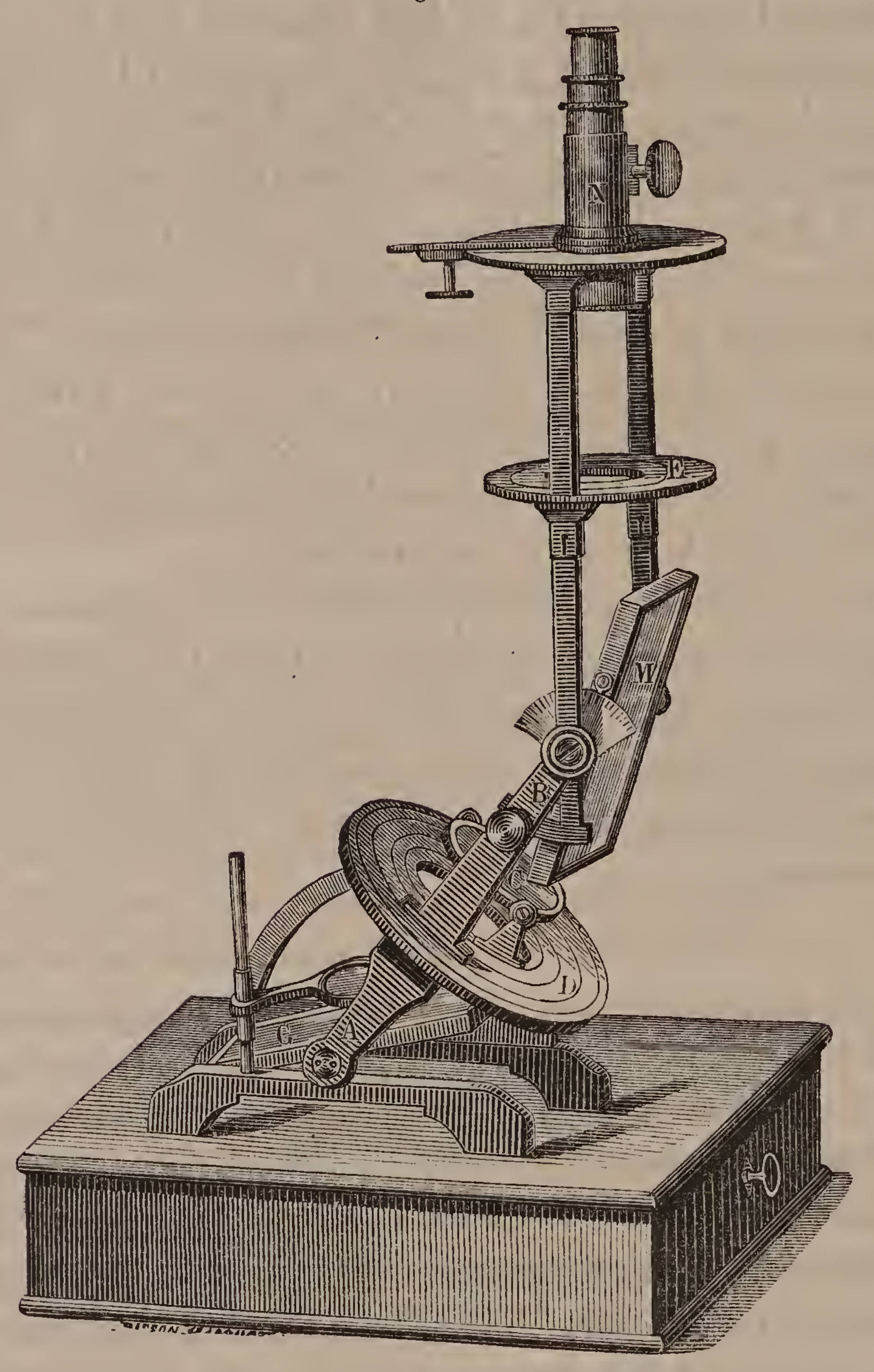
Dans le bas se trouve une glace noire G mobile autour de l'axe A; supposons-la inclinée de 18° et recevant la lu-

---

([1]) *Proceedings of the royal Society*, n° 127; mars 1871.

mière des nuées. Un bras de levier AB mobile autour du point A se place dans la direction du rayon réfléchi ; supposons-le incliné de 54° sur l'horizon. Alors tous les

Fig. 6.



rayons de cette direction auront été réfléchis par la glace, sous l'angle de 36°, et seront polarisés rectilignement. Ces rayons rencontrent ensuite une lame d'argent ou une glace argentée M, mobile autour du point B, et qu'on incline de 18° sur AB. Autour de l'axe B tourne aussi le bras de le-

vier BN, qui doit être placé dans la direction des rayons réfléchis par le miroir M ; cette condition sera remplie si BN fait avec AB un angle de 36°, c'est-à-dire si BN est vertical, comme la figure le représente. Nous avons donné à toutes les parties mobiles l'inclinaison la plus avantageuse, mais on peut la changer pour varier les expériences (¹).

Le bras AB est formé de deux parties : l'inférieure porte normalement un anneau D et la supérieure un anneau plus petit qui peut tourner dans le premier, ce qui permet de faire tourner le miroir M autour du rayon polarisé. Les lames cristallisées que l'on veut observer se placent sur le porte-cristal C, qui est celui de l'appareil de Norremberg. On le met tantôt en bas sur le diaphragme D, tantôt en haut sur le diaphragme E. La lumière est analysée par un nicol N mobile sur un cercle divisé.

Quelles modifications la lumière reçoit-elle dans cet appareil ?

Le rayon polarisé rectilignement par la glace G et qui vient rencontrer la lame d'argent poli M peut toujours être décomposé en deux autres polarisés à angle droit, l'un dans le plan de réflexion de la lame et l'autre dans le plan perpendiculaire. Or la réflexion métallique produit dans ces deux rayons des changements de phase inégaux, d'où résulte un retard du rayon polarisé perpendiculairement au plan de réflexion. Le rayon réfléchi sera donc formé par deux vibrations rectangulaires, l'une dans le plan de réflexion et l'autre dans le plan perpendiculaire. La première aura sur la seconde un retard variable avec l'incidence et qui, pour l'incidence qu'on appelle principale, est précisément d'un quart de longueur d'onde. Cette *incidence principale* est de 72° pour l'argent; elle est donc atteinte quand les rayons font un angle de 18° avec la sur-

---

(¹) On peut même redresser complètement l'appareil, remplacer la glace noire par un miroir, le miroir M par une glace transparente, et reproduire ainsi l'appareil ordinaire de Norrenberg.

face du miroir, comme nous l'avons supposé, et, dans ce cas, le miroir M produit le même effet qu'un mica d'un quart d'onde dont l'axe (axe des z) serait dans le plan de réflexion.

Ainsi l'appareil de Wheatstone ne produit pas d'autres effets que ceux que l'on peut obtenir de l'appareil de Norremberg en y ajoutant un mica d'un quart d'onde. Si la lame cristallisée est placée sur le support inférieur, la lumière est polarisée rectilignement et analysée elliptiquement; si cette lame est placée au-dessus du miroir, la lumière est polarisée elliptiquement et analysée rectilignement. On réalise ainsi le second cas de notre discussion générale, mais le second cas seulement : il est vrai que c'est le plus fertile en conséquences curieuses, puisqu'il comprend une partie des phénomènes de la polarisation rotatoire.

Ce sont ces phénomènes que Wheatstone vise tout particulièrement dans la description des expériences. Citons les principales : ce sont celles qui se font lorsque la lame cristallisée est placée au-dessous du miroir M et que les plans de réflexion des deux réflecteurs G et M coïncident.

1° Un quartz parallèle orienté dans l'azimut ±45° donne les couleurs d'un quartz perpendiculaire droit ou gauche quand on tourne l'analyseur. Le pouvoir rotatoire changerait de sens si l'on changeait le signe de la lame, en remplaçant, par exemple, le quartz par un spath.

2° La lame parallèle étant toujours à 45°, si on la tourne de 90° dans son plan, ou si on la retourne sens dessus dessous, elle ne change pas de teinte lorsque l'analyseur est à zéro ou 90°, mais elle passe à la teinte complémentaire lorsque l'analyseur est à 45°.

3° Si la lame est coupée en deux parties que l'on réunisse après avoir retourné l'une d'elles, on aura une lame dont les deux moitiés auront des pouvoirs rotatoires contraires ; elle produira donc les mêmes effets que la plaque à deux rotations de Soleil.

4° Une lame taillée en biseau et placée toujours dans l'azimut 45° donne des bandes parallèles qui prennent ici un caractère particulier ; elles se déplacent quand on tourne l'analyseur. Le phénomène est plus beau encore avec le quartz disque concave ; ici les franges sont circulaires, et l'on voit les anneaux grandir ou diminuer suivant que l'analyseur est tourné dans un sens ou dans l'autre. Cette expérience avait déjà été signalée par Plücker [1].

Tous ces phénomènes se déduisent de ceux que Fresnel a signalés comme propres aux lames parallèles placées à 45° des micas parallèles ou croisés (5e et 7e cas), lorsque le premier mica, étant dans l'azimut zéro ou 90°, peut être supprimé. Dans ce cas particulier, la théorie peut en être donnée simplement, et voici comment elle est exposée par Wheatstone.

La lumière polarisée, tombant sur la lame cristallisée, orientée dans l'azimut 45°, se divise en deux rayons d'égale intensité, polarisés l'un dans la section principale de la lame, l'autre dans la section perpendiculaire, et par conséquent à 45° de la lame d'argent, à droite et à gauche. Cette lame leur imprime une différence de marche égale à $\frac{\lambda}{4}$ et les transforme en deux circulaires de sens contraires, qui gardent le retard produit par la lame cristallisée. Après la réflexion sur l'argent, ces deux circulaires se transforment en un rectiligne qui a tourné d'un angle proportionnel à ce retard, et la polarisation rotatoire est produite.

L'appareil de Wheatstone n'a qu'un seul avantage : c'est de montrer par une expérience nette le retard produit dans les deux rayons principaux par la réflexion métallique. Mais ce résultat peut être obtenu d'une manière beaucoup plus simple en ajoutant à l'appareil ordinaire, celui de

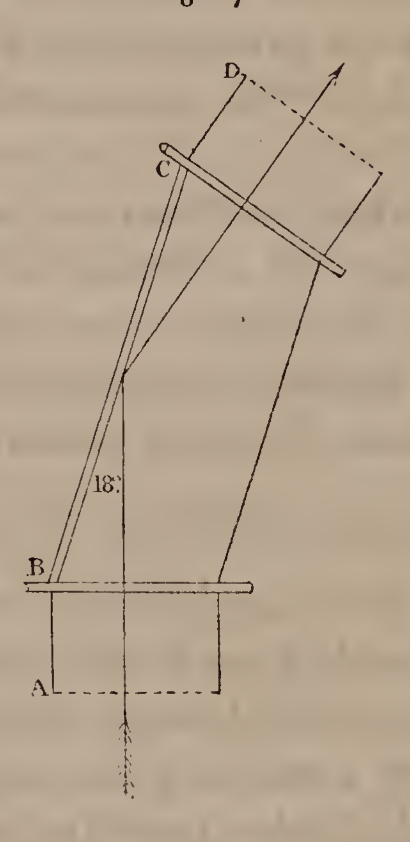
---

(1) *Répertoire d'Optique de l'abbé Moigno*, t. IV, p. 1455; 1850.

Norremberg par exemple, un analyseur à réflexion métallique. Voici comment je l'ai réalisé.

Sur le tube destiné à recevoir l'analyseur, je monte une bonnette AB qui porte une lame de verre argentée BC, inclinée de 18° sur le rayon et qui se termine par un tube CD destiné à recevoir un analyseur ordinaire, soit un nicol, soit un prisme biréfringent. J'ai alors le même résultat que si j'ajoutais un mica d'un quart d'onde indépendant à l'analyseur ordinaire. Si je tourne l'appareil autour du rayon polarisé, j'obtiens le même effet qu'en tournant dans l'ap-

Fig. 7.



pareil de Wheatstone la lame d'argent par rapport à la glace noire. Si, laissant la lame d'argent immobile, je tourne l'analyseur, j'obtiens encore le même résultat que dans l'appareil de Wheatstone. La lame cristallisée étant au-dessous du miroir métallique, la lumière est toujours polarisée rectilignement et analysée elliptiquement. L'inverse n'est plus possible, mais cela est inutile puisque les résultats sont les mêmes dans les deux cas, et toutes les expé-

riences de Wheatstone s'obtiennent par une addition simple et peu coûteuse à l'appareil de Norremberg.

Wheatstone remarque encore que, en substituant à la lame parallèle un quartz perpendiculaire, celui-ci perd son pouvoir rotatoire. Cette conséquence de la théorie de Fresnel ne paraît pas avoir été indiquée par lui ([1]). On peut la vérifier avec notre analyseur de la manière la plus simple. Plaçons sur le support de l'appareil de Norremberg, à côté l'un de l'autre, nos deux quartz jumeaux donnant le rouge du second ordre, l'un parallèle, l'autre perpendiculaire. Si nous analysons la lumière avec un nicol ordinaire, le premier donnera les couleurs complémentaires de la polarisation rectiligne et le second celles de la polarisation rotatoire. Mais si nous plaçons au-dessous de l'analyseur le tube à réflexion métallique, en tournant le nicol, les deux lames paraîtront avoir changé de place. Ce phénomène a été analysé complètement dans notre huitième cas.

En terminant cette étude sur la polarisation elliptique, rappelons qu'il y a trois manières de produire, dans les composantes principales d'un rayon polarisé, une différence de marche d'un quart d'onde. Le mica d'un quart d'onde produit le même effet que la réflexion métallique sous l'incidence principale, pourvu qu'on mette l'axe des z du mica dans le plan de réflexion. Il produit le même effet que la réflexion totale dans les parallélépipèdes de Fresnel, pourvu qu'on mette l'axe du mica perpendiculairement au plan de réflexion métallique; le rayon qui est en retard est ici le rayon polarisé dans le plan de réflexion.

([1]) On la trouve aussi dans la Note de M. Soleil, déjà citée.

VI.

FRANGES DES CRISTAUX DANS LA LUMIÈRE CONVERGENTE.

Dans les nombreux travaux qu'il a consacrés à l'étude de la polarisation chromatique, Fresnel a toujours supposé que la lame cristallisée recevait des rayons parallèles, car il a toujours admis que le retard qu'elle imprimait à chaque paire de rayons était constant. Il ne paraît pas s'être jamais occupé des lames recevant un faisceau de lumière convergente et donnant, par conséquent, aux rayons un retard variable avec l'incidence. Les phénomènes de couleur sont bien différents dans les deux cas : dans le premier, la coloration est uniforme et donne des *teintes plates*; dans le second, la coloration varie avec les divers points de la lame, et l'on a des *franges*.

Qu'il fût possible d'expliquer ces franges par la théorie de Fresnel, cela n'était pas douteux. Il suffisait de supposer dans ses formules que le retard δ n'était plus constant et de chercher ensuite à exprimer ce retard pour tous les points du cristal. Il y avait là un progrès à faire qui ne paraissait pas difficile et qui cependant a été long à s'accomplir, car ce n'est qu'en 1830 que M. Airy a donné l'explication complète des franges du spath et du quartz perpendiculaires dans la lumière polarisée d'une manière quelconque [1]. Les modifications de la polarisation étaient produites par des parallélépipèdes de Fresnel.

C'est sur ce Mémoire d'Airy ou au moins sur la pre-

---

(1) *Transactions philosophiques de Cambridge*, t. IV, p. 79, 198. — *Annales de Poggendorff*, t. XXIII, p. 204 (1831). Le Mémoire est accompagné d'une planche contenant douze figures coloriées : les trois premières représentent les trois formes des anneaux à deux croix, la quatrième les anneaux à une croix, la cinquième est au trait et représente la courbe en semelle. Les sept autres sont consacrées au quartz : la onzième montre les spirales simples et la douzième les doubles spirales d'Airy.

mière Partie, celle qui est consacrée au spath, que j'ai travaillé en 1859 (¹); j'ai cherché à simplifier la théorie et à en varier les applications. Je voudrais la rappeler brièvement : j'aurais ainsi l'occasion de la généraliser et de l'étendre à tous les cristaux uniaxes perpendiculaires.

J'ai décrit dans ce Mémoire une pince à tourmalines, avec micas d'un quart d'onde, qui, malgré la simplicité de sa construction, était parfaitement appropriée à l'observation des franges dans la lumière polarisée d'une manière quelconque. Je viens d'en faire construire une seconde d'après les mêmes principes, mais d'une forme un peu différente : elle est représentée en demi-grandeur dans la *fig.* 8.

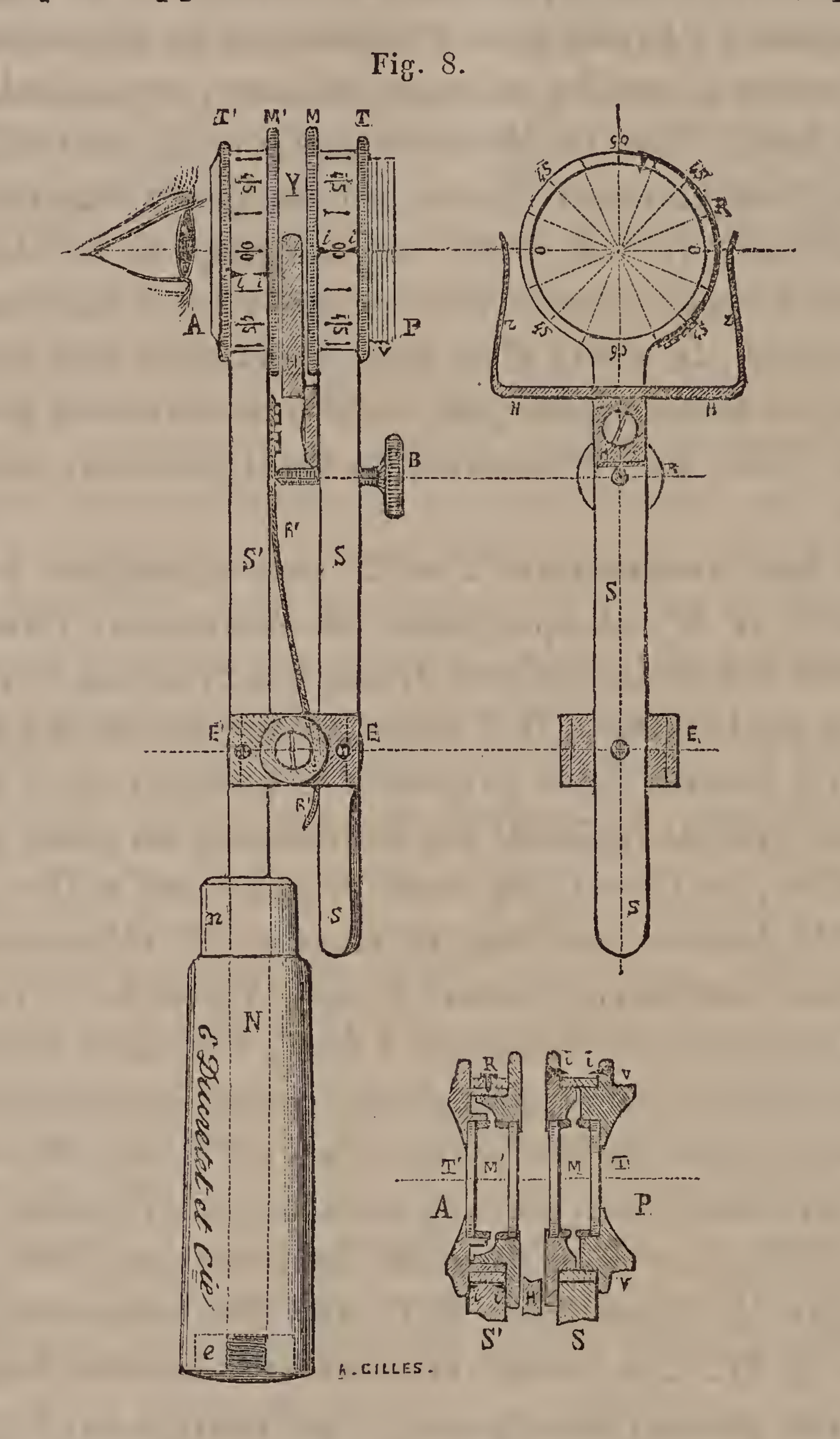
Les deux tourmalines T et T′ sont accouplées à deux micas M et M′; chaque paire est montée sur l'une des branches S et S′ de la pince. L'une des branches se tient à la main par le manche N; l'autre, mobile autour de l'axe E, peut être écartée de la première en pressant sur l'extrémité du bras de levier S; elle est ramenée en place par le ressort R′, et l'écart des deux branches est réglé par la vis B. La lame cristallisée se place en Y; elle est maintenue par une pince à ressort H, qui l'empêche de tomber quand on écarte les branches S et S′. Ces deux branches sont terminées par des anneaux divisés extérieurement en seize parties égales portant les n°s 0, 45, 90 et des traits intermédiaires; les deux zéros sont sur la même ligne horizontale. Ces deux anneaux reçoivent par leurs côtés extérieurs les tourmalines T, T′ et du côté interne les deux micas M, M′. Ces quatre cristaux sont montés dans des bonnettes portant des repères *i*, *i* qui courent sur les divisions des anneaux fixes, et dans chaque bonnette l'axe de la tourmaline ou l'axe du mica est dirigé vers ce repère; la tourmaline objective T seule est fixe, et son axe est di-

---

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVII, p. 257.

rigé vers le zéro de la division. On peut donc placer les deux micas et la tourmaline oculaire dans des azimuts connus par rapport à l'axe de la tourmaline fixe, qui re-

Fig. 8.



présente toujours la direction de la vibration incidente. On voit en outre, du côté de la tourmaline objective, un pas de vis : il est destiné à recevoir une lentille éclairante, très utile pour observer sur une source lumineuse de peu d'étendue, comme le Soleil ou une flamme.

C'est Biot qui a découvert les propriétés de la tourmaline en 1814; mais est-ce lui qui a inventé la pince? Dans ses deux *Traités de Physique*, publiés de 1816 à 1825, il n'en parle pas et il indique pour l'observation des anneaux du spath l'appareil de polarisation ordinaire [1]. Quel que soit l'auteur de cette invention si simple, il a rendu un grand service à l'Optique cristallographique, car la pince à tourmalines a été bien longtemps le seul appareil employé pour l'observation des franges. Je voudrais cependant qu'on lui ôtât un peu de sa simplicité au profit de la facilité des observations. On devrait lui adapter un cercle, divisé en seize parties seulement, qui permît de connaître dans tous les cas l'angle des tourmalines : une semblable pince serait alors tout ce qu'il faudrait pour observer dans la lumière polarisée rectilignement. Celle que je propose est plus compliquée, mais aussi le champ des observations est bien plus étendu. Elle est indispensable pour vérifier à chaque instant les conséquences de la théorie générale que nous allons exposer.

Nous avons trouvé précédemment que l'intensité de la lumière qui a traversé une lame cristallisée placée entre deux micas d'un quart d'onde est donnée par l'équation

$$2I = R + P\cos 2\pi\frac{\delta}{\lambda} + Q\sin 2\pi\frac{\delta}{\lambda},$$

dans laquelle

$$R = 1 + A'B'U'V',$$
$$P = AB - A'B'UV,$$
$$Q = AB'U + A'BV = AB'MV' + (A'B - AB'M')V.$$

Nous appelons *franges* le lieu des points pour lesquels l'intensité est minimum, parce que ces points sont sur des lignes qui se détachent en noir sur un fond clair et forment ainsi le dessin qui attire le regard. Mais, si l'intensité est

(1) T. IV, p. 482, *fig.* 37 à 40.

minimum, il faut que le retard δ soit tel que la dérivée de I par rapport à δ soit nulle ou que

$$-P\sin 2\pi\frac{\delta}{\lambda}+Q\cos 2\pi\frac{\delta}{\lambda}=0,$$

d'où

$$\operatorname{tang} 2\pi\frac{\delta}{\lambda}=\frac{Q}{P}.$$

Seulement il faut se rappeler que, l'annulation de la dérivée convenant à la fois aux maxima et aux minima, cette équation donnera à la fois les franges sombres et les franges brillantes.

Bornons notre étude aux lames uniaxes perpendiculaires. Nous savons que, dans ce cas, tout plan de réfraction est un plan principal, et par conséquent l'angle que nous avons appelé φ sera l'azimut du plan de réfraction par rapport à l'axe du premier mica. Dans ce plan la frange se produisant à une distance ρ du rayon normal ou du centre du champ, le retard en ce point est proportionnel à ρ^2, de sorte qu'on devra écrire $\delta = K\rho^2$. Le coefficient K est lui-même proportionnel à la différence des indices $m' - m$; il est donc de même signe que le cristal, positif pour le quartz et négatif pour le spath.

1. *Franges circulaires.*

Les franges seront des cercles si ρ est constant, c'est-à-dire indépendant de φ, ce qui ne peut avoir lieu que pour des valeurs de α et β qui annulent P ou Q, c'est-à-dire dans l'un des quatre cas suivants :

$$Q=0.\ \begin{cases} A=0 \quad \text{et} \quad B=0, & (1^{\text{er}}\ \textit{cas.})\\ A'=0 \quad \text{et} \quad B'=0, & (3^{\text{e}}\ \textit{cas.})\\ M=0 \quad \text{et} \quad AB'M'-A'B=0, & (4^{\text{e}}\ \textit{cas.})\end{cases}$$

$$P=0.\ \left.\begin{cases} A=0 \quad \text{et} \quad B'=0,\\ \qquad\text{ou}\\ A'=0 \quad \text{et} \quad B=0,\end{cases}\right\}\qquad (2^{\text{e}}\ \textit{cas.})$$

Nous retrouvons ainsi les quatre cas étudiés dans la lumière parallèle; nous allons maintenant les étudier dans la lumière convergente.

PREMIER CAS.

$A = 0$ et $B = 0$.

Les axes des micas sont parallèles ou perpendiculaires à ceux des tourmalines, et par conséquent les micas sont inutiles et peuvent être supprimés : la lumière est alors polarisée rectilignement des deux côtés. Nous avons trouvé dans ce cas (p. 508) l'équation bien connue

$$I = \cos^2\theta + \sin 2\varphi \sin 2(\theta - \varphi) \sin^2 \pi \frac{K\rho^2}{\lambda}.$$

Les minima ont lieu lorsque $K\rho^2$ est égal à un nombre pair ou impair de $\frac{\lambda}{2}$, suivant que le coefficient de la teinte est positif ou négatif. Les anneaux sont coupés par quatre lignes neutres formant deux croix grises d'intensité $\cos^2\theta$, qui divisent les anneaux en huit segments alternes. Je propose de les appeler, pour cette raison, *anneaux à deux croix*. Elles se réduisent à une, et les anneaux sont complets dans deux cas : pour $\theta = 90°$, anneaux à centre noir, croix noire, et pour $\theta = 0$, anneaux à centre blanc, croix blanche; $K\rho^2$ est égal à $2n\frac{\lambda}{2}$ pour les premiers, et à $(2n+1)\frac{\lambda}{2}$ pour les seconds, n étant un nombre entier quelconque.

Ces anneaux sont classiques; comme on les montre habituellement dans le spath, on les appelle souvent *anneaux du spath*. C'est dans ce cristal qu'ils ont été vus pour la première fois par Wollaston en 1814, et peu de temps après par Biot et Seebeck.

DEUXIÈME CAS.

$A = 0$ et $B' = 0$ ou bien $A' = 0$ et $B = 0$.

La lumière est polarisée circulairement d'un seul côté. Supposons que ce soit du côté de l'œil, ou que le premier mica soit à zéro et le second à 45°; l'analyseur est alors un circulaire droit. Nous avons trouvé dans ce cas (p. 511)

$$2I = 1 + \sin 2\varphi \sin 2\pi \frac{K\rho^2}{\lambda}.$$

Les anneaux sont coupés par une croix grise d'intensité $\frac{1}{2}$ correspondant à $\sin 2\varphi = 0$, ou dont les bras sont l'un parallèle et l'autre perpendiculaire à l'axe de la première tourmaline. L'équation ne contenant pas θ, on peut tourner l'analyseur circulaire, c'est-à-dire la tourmaline oculaire avec son mica, sans rien changer au phénomène.

La croix grise divise le champ en quatre quadrants, que nous numéroterons à partir de l'axe de la première tourmaline en tournant à gauche. Dans le premier l'azimut φ du plan d'incidence est compris entre 0 et 90°; $\sin 2\varphi$ est donc positif, et il en est de même du troisième quadrant; il est au contraire négatif dans les deux autres.

D'autre part, le coefficient K est de même signe que le cristal. Si donc le cristal est positif, l'intensité sera minimum :

Dans les secteurs impairs, lorsque $\sin 2\pi \frac{K\rho^2}{\lambda} = -1$, d'où

$$K\rho^2 = \left(\frac{3}{2} + 2n\right)\frac{\lambda}{2};$$

Dans les secteurs pairs, lorsque $\sin 2\pi \frac{k\rho^2}{\lambda} = +1$, d'où

$$K\rho^2 = \left(\frac{1}{2} + 2n\right)\frac{\lambda}{2}.$$

Les anneaux sont donc coupés par la croix grise en quatre segments alternes. Sur chaque segment l'intensité varie; elle est $\frac{1}{2}$ aux extrémités et nulle au milieu : les deux plus petits segments apparaîtront donc comme deux taches de chaque côté du centre. Ici ces deux taches noires sont dans les secteurs 2 et 4, tandis que l'axe du mica traverse les secteurs 1 et 3 lorsque les tourmalines sont croisées. La ligne des taches et l'axe du mica sont donc deux lignes croisées qui figurent le signe +; mais aussi le cristal est positif.

Si le cristal était négatif, tout ce que nous avons dit des secteurs pairs s'appliquerait aux secteurs impairs et réciproquement; la ligne des taches se confondrait alors avec l'axe du mica (quand les tourmalines seraient croisées); la superposition des deux lignes figurerait le signe —, qui serait encore le signe du cristal.

Cette règle des signes est invariable pourvu qu'on croise les tourmalines avant de l'appliquer. Elle serait la même si l'analyseur était un circulaire gauche ou si le mica était à gauche de la tourmaline oculaire, auquel cas le terme variable de la valeur de I change de signe. Enfin il n'y aurait rien à y changer si le mica était placé en avant du cristal ou si la lumière était polarisée circulairement et analysée rectilignement.

Ces *anneaux à une croix* ont été signalés par Airy en 1830 [1]. Dove en a tiré le meilleur moyen de reconnaître le signe des cristaux à un axe [2]. La règle si simple que je viens de rappeler m'a été enseignée par Norremberg; je l'avais déjà indiquée dans une Note précédente [3]. Les cristaux positifs convenables pour la pince sont rares; on peut cependant essayer l'hyposulfate de potasse et le sucrate de sel marin.

---

(1) *Mémoire* cité plus haut.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. XL, p. 457.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIII, p. 240 (1868).

Ne manquons pas l'occasion de constater la différence qu'il y a entre les micas quart d'onde et les parallélépipèdes de Fresnel. Prenons un de ces parallélépipèdes; appliquons-lui du côté de la lumière un spath perpendiculaire et du côté de l'œil une tourmaline dont l'axe soit à 45° du plan de réflexion; puis regardons à travers ce système la lumière polarisée par une glace noire, en ayant soin de mettre l'axe de la tourmaline dans le plan de polarisation. Nous verrons alors les anneaux d'Airy, et la ligne des taches sera perpendiculaire au plan de réflexion du parallélépipède. Ce plan n'est donc pas l'analogue de l'axe du mica, mais il lui est perpendiculaire; le rayon qui éprouve un retard par la réflexion totale est celui qui est polarisé dans le plan de réflexion.

Les anneaux d'Airy s'observent dans toutes les lames uniaxes perpendiculaires, pourvu qu'elles n'aient pas le pouvoir rotatoire. Mais, dans le quartz, d'autres phénomènes se présentent, qui ne peuvent plus se rattacher aux précédents et qui ont été également expliqués par Airy dans le Mémoire précédemment cité. Les tourmalines étant croisées et le quart d'onde placé dans l'azimut $\pm 45°$ contre le quartz perpendiculaire, les premiers anneaux se transforment en spirales qui, en partant du centre, tournent dans le sens de la rotation du quartz si le mica est du côté de l'analyseur et en sens contraire s'il est du côté du polariseur.

TROISIÈME CAS.

$$A' = 0 \text{ et } B' = 0.$$

La lumière est polarisée circulairement des deux côtés. D'après ce que nous avons vu (p. 513), si les circulaires sont de même sens, l'intensité est

$$I = \sin^2 \pi \frac{K\rho^2}{\lambda},$$

et si les circulaires sont de sens contraire,

$$I' = \cos^2 \pi \frac{K\rho^2}{\lambda}.$$

La première équation donne des anneaux à centre noir et la deuxième des anneaux à centre blanc, d'intensité constante et sans croix. Les carrés des diamètres croissent comme les nombres pairs pour les premiers et comme les nombres impairs pour les seconds.

Ces *anneaux sans croix* ne sont pas cités dans le premier Mémoire d'Airy; il les a signalés l'année suivante dans un second Mémoire [1].

Ils sont donnés par toutes les lames uniaxes perpendiculaires sans exception : le quartz cette fois n'échappe plus à la loi générale.

Quelle que soit la lame, l'équation en δ n'en subsiste pas moins et elle manque toujours des termes qui donnent les lignes neutres. Ces lignes doivent donc disparaître de tous les cristaux placés entre deux polariseurs circulaires. La houppe noire des biaxes perpendiculaires à un axe et les hyperboles des biaxes perpendiculaires à la ligne moyenne disparaissent dans la lumière polarisée circulairement des deux côtés. Les anneaux et les lemniscates restent seuls, privés de leurs houppes, et ces franges sont à centre noir ou blanc suivant que les circulaires sont de même sens ou de sens contraire.

QUATRIÈME CAS.

$$M = 0 \text{ et } AB'M' - BA' = 0.$$

Nous avons vu (p. 515) que dans ce cas la lumière est polarisée elliptiquement des deux côtés de la lame et que les ellipses décrites sont égales des deux côtés; mais elles peuvent être de même sens ou de sens contraires.

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. XXVI, p. 143 (1832).

1° Si les ellipses sont de même sens (elles sont alors croisées), l'intensité est

$$I = (1 - \cos^2 2\alpha \cos^2 2\varphi) \sin^2 \pi \frac{K\rho^2}{\lambda}.$$

Elle est nulle quand le sinus est nul ou pour $K\rho^2 = 2n\frac{\lambda}{2}$. La parenthèse ne pouvant jamais devenir nulle, il n'y a pas de lignes neutres. Les franges sont des anneaux noirs à centre noir et sans croix. Ils ressemblent aux précédents; mais ils en diffèrent par la tache centrale, qui n'est plus ronde. Si en effet ρ n'est pas nul, mais très petit, l'intensité I sera faible, mais cette demi-obscurité se répandra inégalement autour du centre : la lumière sera minima pour $\varphi = 0$ ou $90°$ et maxima pour $\varphi = 45°$. La tache centrale ressemblera à un commencement de croix ayant ses bras parallèle et perpendiculaire au premier mica.

Ces anneaux à centre noir s'obtiennent de deux manières. Quand les micas sont parallèles, il faut qu'ils soient à 45° de la bissectrice de l'angle des tourmalines ($\alpha = 22°,5$, $\theta = 125$); quand les micas sont croisés, il faut que les tourmalines le soient aussi.

2° Si les ellipses sont de sens contraires (elles sont alors superposées), on a, pour l'intensité,

$$I = 1 - (1 - \cos^2 2\alpha \cos^2 2\varphi) \sin^2 \pi \frac{K\rho^2}{\lambda}.$$

La quantité entre parenthèses ne pouvant pas s'annuler, il n'y a pas de lignes neutres proprement dites, et, comme cette quantité est toujours positive, le minimum de I coïncide avec le maximum du sinus, qui a lieu pour $K\rho^2 = (2n + 1)\frac{\lambda}{2}$. Les anneaux sont donc à centre blanc. Leur intensité est variable, car elle est donnée par l'équation

$$I = \cos^2 2\alpha \cos^2 2\varphi.$$

Elle est maximum et égale à $\cos^2 2\alpha$ pour $\varphi = 0$ ou $90°$, c'est-à-dire dans la direction du premier mica et dans la direction perpendiculaire; elle est nulle à 45° de là ou pour $\varphi = \pm 45°$.

On observe ces anneaux dans deux cas : si les micas sont parallèles, ils doivent être sur la bissectrice de l'angle des tourmalines ($\alpha = 22°,5$, $\theta = 45$); si les micas sont croisés, il faut que les tourmalines soient parallèles.

Ces nouveaux anneaux sans croix ont été signalés pour la première fois par moi en 1859 ([1]).

2. *Franges non circulaires.*

Lorsque ni P ni Q ne sont nuls, les franges ne sont plus des cercles, mais elles sont toujours données par l'équation

$$\operatorname{tang} 2\pi \frac{\delta}{\lambda} = \frac{Q}{P}.$$

L'équation générale de l'intensité devient alors

$$2I = R \pm \sqrt{P^2 + Q^2}.$$

Le signe + correspond aux franges brillantes et le signe — aux franges sombres. Portons notre attention sur les franges sombres, et parmi celles-ci considérons uniquement celles dont l'intensité est nulle partout ou pour lesquelles

$$R^2 = P^2 + Q^2.$$

En remplaçant R, P, Q par leurs valeurs, on trouve que cette condition revient à celle-ci :

$$A'V' + B'U' = 0.$$

En introduisant dans cette équation l'angle μ des micas ou

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVII, p. 272.

en remplaçant U′ par M′V′ + MV, cette équation devient

$$B'MV + (B'M' + A')V' = 0.$$

Il faut, pour que cette équation soit satisfaite, que les termes en V et V′ soient nuls séparément ou que l'on ait

$$M = 0,$$
$$A' + B'M' = 0.$$

La première condition nous apprend que pour avoir des franges noires il faut que les micas soient parallèles ou croisés.

1° *Si les micas sont parallèles*, ou si $\mu = 0$, $M' = 1$ et la seconde condition devient

$$A' + B' = 0,$$

ou

$$\cos 2\alpha + \cos 2\beta = 0.$$

Cette condition exige que les arcs 2α et 2β soient supplémentaires. Donc

$$2\alpha + 2\beta = 180°,$$
$$\alpha + \beta = 90°.$$

Mais $\alpha + \beta$ est l'angle des tourmalines; on voit donc qu'elles doivent être croisées. Ainsi :

Les franges seront noires si les micas sont parallèles et les tourmalines croisées.

2° *Si les micas sont croisés*, ou si $\mu = 90°$, $M' = -1$ et la seconde condition devient

$$A' - B' = 0$$

ou

$$\cos 2\alpha = \cos 2\beta,$$

d'où

$$\beta = \pm\alpha.$$

Pour choisir le signe de β, remarquons que l'angle des

tourmalines est cette fois $\theta = \alpha + \beta + 90°$; on a donc

$$\cos 2\beta = \cos(2\theta - 2\alpha - 180°) = -\cos(2\theta - 2\alpha),$$

et, comme il faut que $\cos 2\beta = \cos 2\alpha$, il en résulte qu'on doit avoir

$$\theta = 90° \quad \text{et} \quad \beta = -\alpha.$$

Ainsi :

Les franges seront encore noires quand les micas sont croisés si les tourmalines le sont aussi.

Mais cette combinaison n'est pas nouvelle : nous avons vu précédemment (p. 552) qu'elle donnait des anneaux à centre noir.

Ainsi, les seules franges non circulaires noires qui existent sont produites par des micas parallèles entre des tourmalines croisées. On a dans ce cas

$$v = -\varphi,$$

d'où

$$U = -V \quad \text{et} \quad U' = V';$$

de plus,

$$\beta = 90 - \alpha,$$

d'où

$$B = A \quad \text{et} \quad B' = -A'.$$

L'équation générale devient alors

$$2I = A^2 + A'^2V^2 + (A^2 - A'^2V^2)\cos 2\pi\frac{\delta}{\lambda} + 2AA'V\sin 2\pi\frac{\delta}{\lambda},$$

et l'équation des franges sombres ou brillantes est

$$\operatorname{tang} 2\pi\frac{\delta}{\lambda} = \frac{2AA'V}{A^2 - A'^2V^2} = \frac{2\operatorname{tang}2\alpha\sin 2\varphi}{\operatorname{tang}^2 2\alpha - \sin^2 2\varphi}.$$

On peut mettre cette équation sous la forme

$$\frac{2\operatorname{tang}\pi\frac{\delta}{\lambda}}{1 - \operatorname{tang}^2\pi\frac{\delta}{\lambda}} = \frac{\frac{2\sin 2\varphi}{\operatorname{tang}2\alpha}}{1 - \frac{\sin^2 2\varphi}{\operatorname{tang}^2 2\alpha}}.$$

On aperçoit immédiatement une solution, qui est

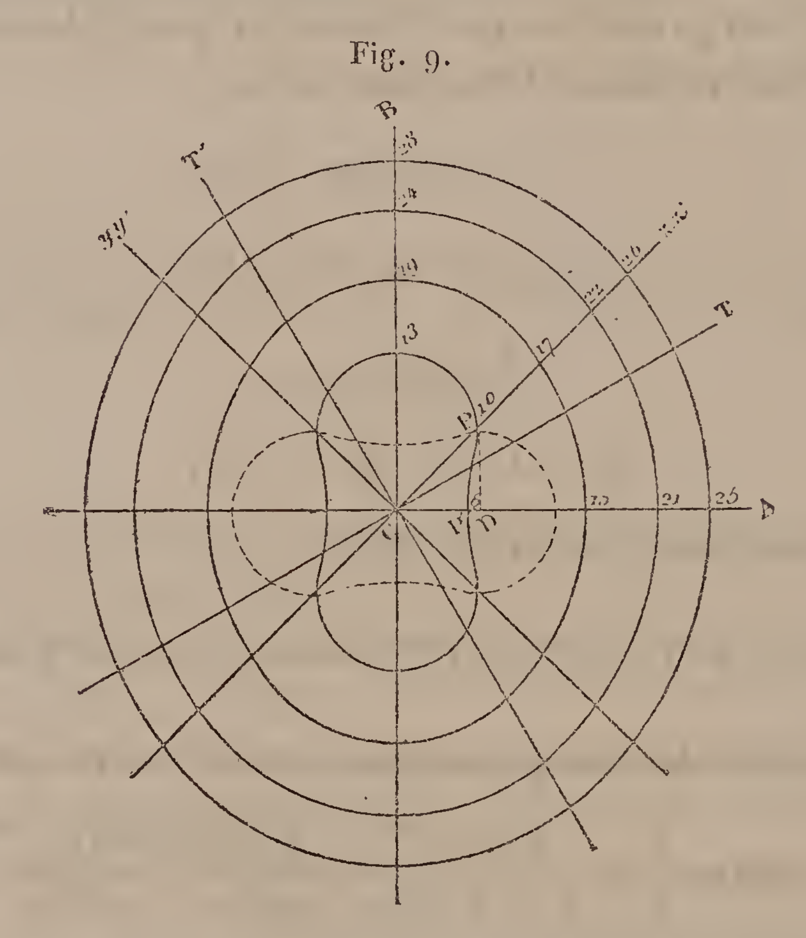
$$\tang \pi \frac{\delta}{\lambda} = \frac{\sin 2\varphi}{\tang 2\alpha}.$$

Mais il y en a une autre, puisque l'équation est du second degré : le terme tout connu étant -1, le produit des racines est égal à -1, et, par conséquent, la seconde racine est

$$\tang \pi \frac{\delta}{\lambda} = -\frac{\tang 2\alpha}{\sin 2\varphi}.$$

Il est facile de s'assurer que la première racine correspond aux franges brillantes (pour $\varphi = 0, -45$ et $+45$, I n'est pas nul), tandis que la seconde correspond aux franges noires, pour lesquelles $I = 0$.

Fig. 9.



En nous bornant aux cas des cristaux uniaxes perpendiculaires, pour lesquels $\delta = K\rho^2$, nous voyons donc que l'équation des franges sombres sera

$$\tang \pi \frac{K\rho^2}{\lambda} = -\frac{\tang 2\alpha}{\sin 2\varphi}.$$

C'est l'équation polaire de la frange : l'axe fixe est Cz ou la direction commune des deux micas ; ρ est le rayon vecteur, dont le maximum et le minimum sont sur les droites CA et CB correspondant à $\varphi = \pm 45$. Ces lignes sont les axes de la courbe, et il suffit par conséquent de faire varier φ de $-45°$ à $+45°$.

Pour $\varphi = 0$, $\tang \pi \frac{K\rho^2}{\lambda} = \infty$, $\pi \frac{K\rho^2}{\lambda} = \frac{\pi}{2} + n\pi$,

$$K\rho^2 = \frac{\lambda}{2}(2n+1).$$

Les franges couperont donc l'axe fixe Cz aux mêmes points que les anneaux à centre blanc.

Si nous supposons le cristal positif :

Pour $\varphi = -45$,

$$\tang \frac{K\rho^2}{\lambda} = \tang 2\alpha, \quad \text{d'où} \quad \frac{\pi K\rho^2}{\lambda} = 2\alpha + n\lambda,$$

$$K\rho'^2 = \frac{\lambda}{2}\left(2n + \frac{4\alpha}{\pi}\right);$$

Pour $\varphi = +45°$,

$$\tang \frac{K\rho^2}{\lambda} = -\tang 2\alpha, \quad \frac{\pi K\rho^2}{\lambda} = \pi - 2\alpha + n\pi,$$

$$K\rho''^2 = \frac{\lambda}{2}\left[2(n+1) - \frac{4\alpha}{\pi}\right].$$

La première frange correspond à $n = 0$; elle a pour données dans les cristaux positifs, en prenant pour unité $\frac{\lambda}{2K}$.

	$\alpha = 45°$.	$\alpha = 30°$.	$\alpha = 22°,5$.	$\alpha = 15°$.
Pour $\varphi = 0°$, $\overline{CP}^2 = 1$	1	1	1	1
Pour $\varphi = -45°$, $CP'^2 = \frac{4\alpha}{\pi}$	1	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$
Pour $\varphi = +45°$, $CP''^2 = 2 - \frac{4\alpha}{\pi}$.	1	$\frac{4}{3}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{3}$

Si nous projetons CP sur CA en CD, nous aurons $\overline{CD}^2 = \frac{1}{2}\overline{CP}^2$; mais $\frac{1}{2}\overline{CP}^2 = \overline{CP'}^2$ lorsque $\alpha = 22°,5$. Ainsi, pour cette valeur de α, la courbe passe en D ; pour une valeur plus grande, elle passe au delà de D et a la forme d'un ovale ; pour une valeur plus petite, elle passe en dedans du point D et a la forme qui lui a fait donner le nom de *courbe en semelle :* la figure la représente pour $\alpha = 15°$.

Pour les courbes d'ordre supérieur, CP'^2 est toujours plus grand que $\frac{1}{2}\overline{CP}^2$, et, par conséquent, elles ne peuvent jamais avoir la figure d'une semelle.

Ces courbes sont des ovales. La différence des carrés des rayons extrêmes est constante, car on a

$$\rho''^2 - \rho'^2 = \frac{\lambda}{2K}\left(2 - \frac{8\alpha}{\pi}\right).$$

Mais le rapport de ces rayons vecteurs tend vers l'unité à mesure que n augmente, car on a

$$\frac{\rho''^2}{\rho'^2} = \frac{2(n+1)\pi - 4\alpha}{2n\pi + 4\alpha}.$$

Ainsi, quoique toutes les franges soient des ovales, celles d'un ordre élevé ressemblent à des cercles.

Jusqu'ici nous avons supposé le cristal positif ou $K > 0$. Si le cristal est négatif, en répétant la discussion, on trouvera que ρ' et ρ'' se changent l'un dans l'autre ou que les franges tournent d'un quart de circonférence. La première frange prend alors la forme de la ligne ponctuée tracée dans la figure. La courbe en semelle nous fournit donc un excellent moyen pour reconnaître les cristaux. Son grand axe est toujours à 45° de la direction des axes des micas ; mais il est à gauche dans les cristaux positifs et à droite dans les cristaux négatifs. Ce nouveau procédé pour la détermination du signe doit s'ajouter à celui que nous ont

fourni les anneaux d'Airy. Ils se complètent au besoin l'un par l'autre.

On trouvera dans mon Mémoire de 1859 la discussion de quelques autres franges que l'on peut observer dans la lumière polarisée elliptiquement.

PROCÉDÉ POUR DOSER RAPIDEMENT LE SUCRE PUR DANS LES SUCRES DE CANNE DU COMMERCE;

Par M. Paul CASAMAJOR.

Ce procédé pour le dosage du sucre est basé sur une idée heureuse publiée par M. Dumas depuis plusieurs années. Le procédé de M. Dumas ne donne pas des résultats satisfaisants avec toutes sortes de sucres, mais il renferme une idée tellement ingénieuse et il donne des résultats d'une façon tellement simple et rapide, qu'on ne peut que s'étonner qu'il n'ait pas attiré une attention plus générale de la part des chimistes qui s'occupent de sucre.

Le procédé de M. Dumas dérive, en quelque sorte, de celui de Payen, publié en 1846. Ce dernier consiste à laver les sucres du commerce avec de l'alcool à 95°, avec addition de 5 pour 100 d'acide acétique concentré. Ce liquide, saturé de sucre pur, enlève les impuretés qui se trouvent dans les produits commerciaux.

Après le lavage des cristaux, les dernières traces de la dissolution alcoolique sont enlevées par l'alcool absolu, et le sucre pur restant est pesé. Payen trouva que la quantité de sucre obtenue par ce procédé était moindre que celle que contient le sucre soumis à l'analyse et n'attacha pas une grande importance à ce moyen de dosage, dont il ne s'occupa plus.

Le Dr Scheibler, de Berlin, fit remarquer, il y a quelques années, que le procédé de Payen ne donne pas la quantité de sucre pur contenue dans un sucre du commerce, mais le rendement qu'on en obtient en raffinerie.

M. Dumas procède de la manière suivante :

Si on met un alcoomètre de Gay-Lussac dans la dissolution de Payen, il s'enfonce jusqu'au trait correspondant à 74 pour 100, pourvu que la température de la dissolution soit de 15°C. Si l'on agite une partie de cette dissolution avec un poids suffisant de sucre impur, et si on la filtre ensuite, on s'assure, en y plongeant de nouveau l'alcoomètre de Gay-Lussac, que l'alcool a pris quelque chose au sucre impur, car le degré alcoométrique est moindre, ce qui équivaut à une augmentation de densité.

M. Dumas prend 100^{cc} de la première dissolution de Payen et 50^{gr} du sucre à analyser.

On agite le sucre en présence de la dissolusion, et, après avoir filtré le liquide, on observe de nouveau le degré de l'alcoomètre, qu'on ramène à 15°C. Pour chaque degré au-dessous de 74 de l'alcoomètre, on compte $\frac{1}{100}$ de sucre en moins que 100. On peut aussi exprimer la même idée en remarquant que la différence entre 100 et 74 est 26 et en disant qu'il faut ajouter 26 au degré de l'alcoomètre.

Ainsi, si l'alcoomètre indique 68°, on ajoute 26 et l'on a $68 + 26 = 94$ centièmes de sucre.

Je ne connaissais ce procédé que pour en avoir lu la description dans un extrait où il est dit que, pour les sucres ayant une teneur de 87 pour 100 ou plus, les résultats obtenus s'accordent très bien avec ceux du saccharimètre optique; pour les sucres plus bas que 87 pour 100, les résultats obtenus n'étaient plus satisfaisants.

Après avoir fait un grand nombre d'essais avec la dissolution de M. Dumas, je puis dire que ce procédé n'est pas applicable aux sucres de canne, qui sont ceux que nous avons ici, à New-York. Les sucres auxquels on a appliqué

ce procédé en France étaient sans doute des sucres de betterave, ne différant pas beaucoup entre eux dans la nature et les proportions de leurs impuretés. Pour les sucres de canne de provenances très diverses, tels que nous les avons ici, les différences entre les résultats de l'alcoomètre et ceux du saccharimètre optique montent souvent à 3 pour 100 et vont même quelquefois jusqu'à 4 pour 100.

J'avais donc peu d'espoir d'appliquer utilement ce procédé à nos besoins, une grande partie des sucres que nous recevons à New-York étant d'une teneur de moins de $\frac{87}{100}$, et se trouvant ainsi en dehors des limites du procédé. Cependant, après l'avoir essayé plusieurs fois, et même après en avoir obtenu des résultats décourageants, il m'était impossible d'en abandonner l'étude.

Si l'on considère un sucre du commerce en vue d'y appliquer ce procédé, on peut l'envisager comme étant composé de quatre classes de substances :

1° Le sucre pur;

2° L'eau;

3° Les impuretés solubles;

4° Le sable et autres corps insolubles.

Prenons ces classes séparément.

1° *Sucre pur.* — Le sucre ne peut avoir aucune action sur la densité de la dissolution alcoolique, celle-ci en étant déjà saturée.

2° *Eau.* — En ajoutant de l'eau à la dissolution alcoolique, on augmente sa densité, et, comme l'addition de l'eau permet au sucre de se dissoudre en plus grande quantité, on a une augmentation de densité plus grande même que celle qui correspond simplement à l'eau ajoutée.

Pour savoir au juste la quantité de sucre que l'alcool à plusieurs degrés de concentration peut dissoudre, je préparai plusieurs dissolutions saturées qui furent mises ensuite dans le tube d'un saccharimètre de Ventzke. Les résultats ainsi obtenus sont consignés dans la Table n° 1.

Dans la première colonne de cette Table se trouvent les degrés alcoométriques des liquides; dans la deuxième les indications de l'alcoomètre après qu'ils ont été saturés de sucre; dans la troisième sont les degrés du saccharimètre. Enfin, dans une quatrième colonne, j'ai placé les nombres de grammes de sucre que contiennent 100^{cc} des dissolutions saturées. Ces nombres sont calculés en multipliant ceux de la troisième colonne par 0,26048.

TABLE N° 1.

DEGRÉ DE L'ALCOOMÈTRE		DEGRÉ	GRAMMES
avant la saturation.	après la saturation.	du saccharimètre (Ventzke).	de sucre dans 100^{cc}.
92	91	2,2	0,572
87	82, 3		
85	79, 5	12,2	3,17
84	78	14,6	3,80
82,4	74	19,3	5,02
80	67,62	26,3	6,83
75	48,55	50	13,01
50	poids sp. 1,14	192	49,90

Si, dans la Table ci-dessus, on compare l'alcool à $\frac{85}{100}$ avec l'alcool à $\frac{80}{100}$ et à $\frac{75}{100}$, on voit qu'une baisse de 85 à 80 équivaut à une baisse de 11°,88 alcoométriques dans les solutions saturées correspondantes, pendant que de 80 à 75 elle équivaut à une différence de 19°,07. Nous aurons occasion d'en tirer des conséquences dignes d'attention.

3° *Impuretés solubles.* — Pour étudier l'effet des impuretés solubles, je préparai du sucre inverti, en chauffant une dissolution de sucre avec l'acide chlorhydrique. On la débarrassa de l'acide par le carbonate de plomb, et la petite quantité de chlorure de plomb restant fut précipitée par le carbonate de soude. La dissolution, contenant un peu de chlorure de sodium, fut évaporée au bain-marie, et laissa une matière gommeuse d'un jaune pâle.

Quand on dissout des poids connus de sucre inverti dans l'alcool saturé de sucre, on abaisse progressivement le degré alcoométrique. Ainsi, 5gr de sucre inverti abaissent le degré alcoométrique de 11°,63 et 10gr l'abaissent de 24°,5. Si l'abaissement eût été proportionnel, il aurait été de $11,63 \times 2 = 23,26$.

4° *Matières insolubles.* — Celles-ci n'ont aucun effet; du sable bien propre donne le même résultat que le sucre pur et sec. Quand les matières insolubles existent en quantité appréciable, on tient compte de leur poids.

Dans tout ce qui est dit ci-dessus des effets que des quantités d'eau et de sucre inverti ont produit sur les dissolutions alcooliques, il est entendu que ces additions ont eu lieu en présence d'un excès de sucre pur. Autrement, les conditions ne seraient pas les mêmes que celles dans lesquelles on est placé dans les essais des sucres commerciaux.

Si une certaine quantité d'eau, en présence d'un excès de sucre, abaissait le degré alcoométrique précisément au même point qu'une quantité correspondante d'impuretés insolubles, le procédé de M. Dumas pourrait servir à des sucres d'une teneur quelconque, en changeant le poids de sucre à prendre pour 100cc de la dissolution saturée; mais cela n'arrive pas, et si, par exemple, on a un sucre contenant 94 pour 100 de sucre pur, les autres substances qui se trouvent dans ce produit peuvent être 6 pour 100 d'eau, 6 pour 100 d'impuretés solubles, ou bien encore une somme quelconque d'eau et d'impuretés solubles se montant ensemble à 6 pour 100. La force de notre dissolution alcoolique peut être telle que, pour chacun des cas ci-dessus, on obtienne un résultat différent.

L'addition d'une certaine quantité d'eau pouvant donner des résultats très variés d'après la force alcoolique de la dissolution de sucre, on a cherché à réaliser une dissolu-

tion d'un degré tel que, dans les limites qui représentent des sucres commerciaux, les effets d'abaissement du degré alcoolique fussent pratiquement les mêmes pour des quantités données d'eau ou d'impuretés solubles.

Dès le début de mes essais sur le procédé de M. Dumas, au lieu de la dissolution contenant 5 pour 100 d'acide acétique, je me suis servi d'alcool à 82°,4 C. Les résultats étaient moins bons à mesure que l'alcool était plus faible. L'alcool à 87 centièmes, qui, saturé de sucre, marque 82°,3, donne les meilleurs résultats pour les sucres de haut titre; mais pour des sucres très bas et gommeux, les impuretés ne se dissolvant pas bien, j'obtenais toujours des résultats beaucoup trop élevés. J'essayai l'alcool à 94 centièmes, en abaissant le degré alcoométrique avec l'acide acétique pour dissoudre les impuretés gommeuses. Cela ne réussit que très imparfaitement.

J'avais presque abandonné l'idée de doser le sucre au moyen d'un alcoomètre, et je ne m'occupais plus de cette question, quand j'aperçus, à une devanture de magasin, de beaux flacons remplis d'alcool méthylique. Je pensai à essayer ce produit.

Dans cet alcool méthylique, l'alcoomètre centésimal s'enfonçait jusqu'à 92° et, même à cette densité, les sucres les plus gommeux se nettoyaient facilement quand on les agitait avec cet alcool. En saturant ce produit avec du sucre pur, et, en plaçant ensuite l'esprit saturé dans le tube d'un saccharimètre optique (Ventzke), l'indication était de 1,7 inférieure à celle de l'alcool éthylique de même densité.

Ces premiers essais étaient très encourageants, et ceux qui les suivirent ne le furent pas moins; c'est en me servant d'alcool méthylique que je parvins enfin à obtenir, au moyen de l'alcoomètre, des résultats qui s'accordent très bien avec ceux du saccharimètre optique, pour des

sucres de canne de toutes qualités, depuis les plus beaux jusqu'à ceux du plus bas titre.

L'alcool méthylique, marquant à l'alcoomètre 83,5 ([1]), après avoir été saturé de sucre, marque 77,1, ce qui correspond à la densité de 0,87; c'est cette dissolution qui a donné les résultats les plus satisfaisants.

Il est facile d'obtenir cette dissolution saturée, en prenant de l'alcool méthylique dans lequel l'alcoomètre marque 83°,5, et en agitant cet alcool avec du sucre en poudre. Je me suis servi de poudre sèche très fine, qu'on trouve ici en vente partout. Il est très important d'employer le sucre en poudre très fine, quand on veut obtenir en très peu de temps une dissolution saturée. Quand on agite l'alcool éthylique ou méthylique avec du sucre très fin, les particules les plus ténues se dissolvent immédiatement, pendant que les plus grossières se déposent en laissant le liquide transparent au bout d'une ou deux minutes. Quand l'alcool, après avoir été agité avec du sucre très fin, s'éclaircit en très peu de temps, cela prouve qu'il n'est pas saturé. On ajoute alors une nouvelle quantité de sucre fin, et l'on agite de nouveau. On répète cette opération jusqu'à ce que le liquide reste trouble après un repos de deux à trois minutes. On a alors une dissolution saturée et, en y ajoutant du sucre, on n'en augmente pas la densité. En opérant ainsi, on obtient un liquide saturé en un quart d'heure, tandis qu'en suspendant des cristaux

---

([1]) Depuis que ce Mémoire a été écrit, j'ai trouvé un rapprochement intéressant que voici. Le degré alcoométrique 83°,5 correspond à un poids spécifique de 0,85315 (Tables du professeur Mac Culloch pour l'alcoomètre de Tralles). En consultant la Table du Dr Ure pour l'alcool méthylique (*Phil. Mag.*, 3e série, t. XIX, p. 51), on trouve que le poids spécifique 0,8531 correspond à 87 centièmes d'alcool méthylique. Or, dans la première Partie de ce Mémoire, j'ai dit avoir trouvé que l'alcool éthylique à 87 centièmes, saturé de sucre, donne les résulats qui se rapprochent le plus de ceux du saccharimètre optique.

dans la dissolution, deux jours ne suffisent pas pour obtenir une dissolution saturée.

Quand on doit se servir de la dissolution, on l'agite quelques minutes avant de s'en servir, et l'on en prend la densité après qu'elle s'est éclaircie par le repos. Si le flacon n'a pas été hermétiquement fermé, la dissolution sera plus dense qu'elle n'était à la dernière observation. Cela tient à l'évaporation de l'alcool, qui laisse un résidu ayant une plus grande quantité d'eau. Il est inutile de mettre des tubes à chlorure de calcium sur le bouchon dans le vain espoir d'empêcher l'eau de l'atmosphère d'affaiblir l'alcool. Cet affaiblissement a toujours plus lieu en vertu de l'alcool évaporé que par l'absorption de l'eau, et rien ne peut remplacer des fermetures étanches.

Quand on trouve que l'alcool saturé de sucre est à un degré trop bas, on peut élever le degré en ajoutant de l'alcool plus fort. Si l'on a un volume d'alcool saturé V d'un degré d trop bas, et qu'on veuille l'amener à un degré plus élevé D en y ajoutant de l'alcool fort d'un degré Δ, on trouvera le volume x de l'alcool fort à ajouter en posant

$$Vd + x\Delta = (V + x)D,$$

d'où l'on tire

$$x = \frac{V(D - d)}{\Delta - D}.$$

Si l'on a 100^{cc} d'alcool à 75 et si l'on veut amener cet alcool à 77 en ajoutant de l'alcool à 92 pour 100, le volume x de celui-ci sera

$$x = \frac{1000(77 - 75)}{92 - 77} = \frac{2000}{15} = 155^{cc},5.$$

Il faut cependant remarquer que, comme, à mesure que la force de l'alcool augmente, la quantité de sucre tenue en dissolution diminue, il faut ajouter une quantité moindre que celle que donne la formule x. J'ai trouvé que $0,8x$ fait tomber juste sur la force voulue.

Si la dissolution est trop forte, on en diminue le degré alcoolique en y ajoutant de l'eau. Pour cela, on peut se servir de la formule ci-dessus, en faisant un changement dû à ce que $\Delta = 0$ et $d > D$. En changeant tous les signes, on a

$$x = \frac{V(d-D)}{D}.$$

On prend également $0,8x$, parce qu'une addition d'eau augmente la quantité de sucre tenue en dissolution.

J'entre dans ces détails parce qu'il est de la plus grande importance de ne pas s'écarter trop du degré 77,1, que j'ai donné comme correspondant à la densité de la dissolution normale. On ne doit pas s'en écarter de plus de $\frac{2}{10}$ de degré si l'on veut avoir une grande exactitude dans les résultats.

Une autre question de grande importance est la détermination du poids de sucre commercial qu'il faut prendre pour 100^{cc} de la dissolution normale. M. Dumas proposait d'agiter 50^{gr} du sucre à essayer avec 100^{cc} de sa dissolution normale.

Pour la dissolution normale marquant 7,1 à l'alcoomètre, il faudrait $39^{gr},6$ de sucre à essayer pour 100^{cc} de la dissolution.

Au lieu de 100^{cc}, je n'en prends que 50^{cc}, et je me sers d'un alcoomètre dont la bulle a un petit diamètre.

Pour 50^{cc}, il suffit de la moitié du poids de sucre donné ci-dessus, soit $19^{gr},8$.

On voit comment ce poids a été obtenu dans la Table n° 2, dont la première colonne donne les numéros d'ordre qui désignent des sucres essayés; la deuxième, les centièmes de sucre obtenus par le saccharimètre optique; la troisième, les résultats obtenus par la dissolution normale en pesant 19^{gr} de sucre; la quatrième, les poids qui auraient dû être pris, au lieu de 19^{gr}, pour obtenir les mêmes résultats que par le saccharimètre optique.

TABLE N° 2.

Sucre.	Degré du saccharimètre.	Résultat par l'alc. méthylique. Poids de sucre, 19^{gr}.	Poids qui donnerait le résultat de la 2e colonne.
1.........	91,6	91,9	19,7
2.........	84,8	85,36	19,66
3.........	91,7	92,1	19,96
4.........	81,7	82,46	19,8
5.........	88,8	89,1	19,7
6.........	96,3	96,6	20,6

D'après les résultats de la quatrième colonne, le poids adopté fut $19^{gr},8$.

En faisant usage de ce poids de $19^{gr},8$ avec 50^{cc} de la dissolution saturée, les résultats suivants furent obtenus dans quinze analyses consécutives de sucres de canne bruts ou raffinés :

TABLE N° 3.

DÉSIGNATION des sucres.	CENTIÈMES DE SUCRE PUR trouvés par le saccharimètre optique.	l'alcool méthylique.	Différence.
Cassonade...........	82,4	82,3	—0,1
»	91,5	91,7	0,2
Raffiné.............	95	95,1	0,1
Sucre de mélasse.....	86,5	87,2	0,7
Brut, de centrifuge....	96,5	96,2	—0,3
Raffiné........... ..	96,3	96,6	0,3
»	92,3	92,1	0,2
»	91,3	90,9	—0,4
»	84,4	83,7	—0,7
»	91,6	91,5	—0,1
»	84,8	84,7	—0,1
Brut........... ..	91,7	91,8	0,1
Raffiné.............	81,7	81,7	0,0
Cassonade...........	88,7	88,7	0,0
Brut, de centrifuge....	96,3	96,5	0,2

Les plus grandes déviations que montre cette Table ont lieu pour deux sucres qui donnent des différences de 0,7. Ces déviations ne sont pas dues aux impuretés ayant des pouvoirs rotatoires, car, après l'inversion, le saccharimètre donna dans chaque cas le même résultat qu'avant. Dans un des échantillons, je trouvai bon nombre de grumeaux, qui montraient bien que l'échantillon n'était pas homogène. Dans l'autre échantillon, je ne pus rien découvrir pour expliquer ce désaccord.

L'alcoomètre dont je me suis servi dans ces essais n'est pas celui de Gay-Lussac, mais celui de Tralles, instrument adopté par le gouvernement des États-Unis. La différence entre cet aréomètre et celui de Gay-Lussac pour le même degré est très petite quand les instruments sont exactement gradués. En général, les alcoomètres qu'on trouve en vente diffèrent plus les uns des autres que ne doivent différer ces deux alcoomètres.

Les alcoomètres, comme les autres aréomètres, ne peuvent donner des résultats précis que dans les mains de ceux qui peuvent corriger leurs erreurs. Nous pouvons cependant nous servir, dans ce procédé, d'un alcoomètre qui ne soit pas gradué avec la plus grande exactitude, si seulement les longueurs des degrés ont les proportions justes et si le déplacement de l'échelle n'est pas trop grand. Quel que soit l'alcoomètre qu'on emploie, il faut bien prendre garde que la dissolution normale, qui doit marquer 77,1 à l'alcoomètre de Tralles, ait un poids spécifique de 0,87.

Si l'alcoomètre est bien gradué, la solution normale doit marquer 77,1, et alors on ajoutera 22,9 au degré de l'alcoomètre à 15°C. pour avoir les centièmes de sucre dans le sucre qu'on analyse. Si, à cause d'un déplacement de l'échelle, la dissolution normale ne marque plus 77,1, mais 76,5, il faut prendre $100 - 76,5 = 23,5$ pour le nombre qu'on ajoutera aux indications de l'alcoomètre.

Comme il a été dit, des sucres de canne de toutes qualités, depuis les meilleurs jusqu'à ceux du plus bas titre, ont donné des résultats satisfaisants par ce procédé. Cela est prouvé par les exemples donnés dans la Table n° 3.

Il faut cependant faire observer qu'on ne peut avoir des résultats qui approchent de ceux du saccharimètre optique quand on a affaire à des matières pâteuses contenant de grands excès de mélasse. Cela est facile à comprendre si l'on se rappelle ce qui a été dit de l'influence de l'eau sur l'abaissement du degré alcoométrique, ainsi qu'on peut le voir dans la Table n° 1.

On pourrait, quand on a des produits sucrés avec excès d'eau, essayer une dissolution saturée de sucre d'un degré alcoométrique plus élevé que la dissolution normale pour obtenir des résultats s'accordant très bien avec ceux du saccharimètre optique.

Corrections pour les variations de température. — Quand on opère à des températures différentes de 15° C., on peut se servir des Tables de Gay-Lussac ou de celles de M. Mac Culloch pour l'alcoomètre de Tralles. On peut aussi faire les corrections de la manière suivante, sans commettre d'erreur appréciable.

Pour les dissolutions marquant de 77° à 70° de l'alcoomètre, on multiplie l'excès de la température sur 15° C. par 0,36 et on déduit le produit de l'indication de l'alcoomètre. Pour des dissolutions dont le degré est compris entre 60° et 70° de l'alcoomètre, on multiplie le même excès de température par 0,37, et, pour les dissolutions d'un degré alcoométrique moindre que 60, on multiplie l'excès de température par 0,38.

Il y a encore une autre correction qui dépend de la température et qui a rapport au volume de dissolution normale à prendre pour 19^{gr},8 de sucre à essayer. A mesure que la température s'élève, il faut prendre un plus grand volume de dissolution normale.

A 15°C. on prend		50cc
20	»	50,3
25	»	50,6
30	»	50,8
35	»	51,2
40	»	51,4

Si l'on préfère garder toujours le même volume de dissolution normale, 50cc, on peut faire varier les poids de la manière suivante :

A 15°C.	on pèse	19gr,8
20	»	19,7
25	»	19,6
30	»	19,5
35	»	19,4
40	»	19,3

Dans la Table suivante, on trouve les mêmes données pour l'alcool méthylique que celles de la Table n° 1 pour l'alcool éthylique :

TABLE N° 4.

DEGRÉ DE L'ALCOOMÈTRE		INDICATION	NOMBRE
avant la saturation par le sucre.	après saturation.	du saccharimètre (Ventzke).	de grammes de sucre dans 100cc.
92,5	91,8	1,7	0,44
83,5	77,1	13,2	3,43
82,7	76,5	»	»
81,5	75	»	»

On peut voir par cette Table que la dissolution saturée de sucre ayant le degré 77,1 (dissolution normale) indique au saccharimètre 13,2. On peut voir aussi que la même dissolution contient 3gr,43 de sucre dans 100cc. C'est une indication utile sur la quantité de sucre en poudre à ajouter à 1lit d'alcool méthylique à 83o,5.

Manière de procéder en pratique.—On ne doit peser le sucre qu'après que tout est prêt, car autrement l'échantillon pourrait se dessécher après la pesée et donner un résultat trop élevé.

Le mortier et le pilon doivent être parfaitement propres et secs, et le cylindre gradué rempli jusqu'au trait indiquant le volume de dissolution normale qu'on veut prendre (50^{cc}). On doit avoir aussi un entonnoir bien sec et bien propre avec son filtre en papier. On pèse $19^{gr},8$ de sucre, qu'on met tout de suite dans le mortier, et l'on ajoute 50^{cc} de dissolution normale; après quoi on broie le sucre jusqu'à disparition de tous les morceaux et des gros cristaux. Le pilon doit être lourd pour broyer le sucre rapidement. Le mortier dont je me sers a une capacité de 180^{cc}, et le pilon est d'une grandeur telle, que, quand on le place dans le mortier, il déplace 80^{cc}.

Après avoir brisé tous les gros morceaux, on verse sur le filtre le contenu du mortier, en plaçant d'abord l'entonnoir contenant ce filtre dans le cylindre qui avait servi à mesurer les 50^{cc} de dissolution normale. Comme une partie de cette dissolution était restée dans le cylindre, on laisse couler à peu près 10^{cc} du liquide filtré dans ce cylindre et on place l'entonnoir au-dessus du mortier pendant quelques instants pour pouvoir agiter le liquide en le versant de nouveau sur le filtre. Après cela, on remet l'entonnoir sur le cylindre, on verse sur le filtre le contenu du mortier, et on laisse filtrer le liquide jusqu'à ce qu'il passe 30^{cc} ou 35^{cc}, qui suffisent en général pour une analyse. On met alors successivement dans le cylindre l'alcoomètre d'abord et le thermomètre. Au degré alcoométrique, après correction pour la température, on ajoute la différence entre 100 et le degré alcoométrique de la dissolution normale. Cette somme représente la teneur en sucre.

Exemple. — On essaye d'abord la dissolution normale, en supposant que l'alcoomètre dont on se sert donne, après

correction de température, 76°,8. Ce même alcoomètre, placé dans le liquide filtré, donne 71° et le thermomètre indique 28° C. On prend la différence 28 — 15 = 13 et l'on multiplie 13 par 0,36, ce qui donne 4,68. Cette quantité soustraite de 71 donne 66,32, et ce dernier nombre, ajouté à 100 — 76,8 = 23,2, donne 89,52, qui est le pour 100 de sucre pur dans le sucre essayé.

Plusieurs personnes m'ont communiqué la crainte que la volatilité de l'alcool méthylique ne nuise à l'exactitude du procédé. Je crois que cette crainte n'est pas fondée. On pourrait éviter en grande partie l'évaporation en abandonnant le broyage du sucre dans un mortier en présence de l'alcool méthylique; mais, dans ce cas, les impuretés restant dans le sucre donneraient des erreurs graves. La seule précaution qui ait été prise pour empêcher l'évaporation a été de ne pas travailler dans un courant d'air.

On peut s'expliquer que l'évaporation n'influe pas d'une façon appréciable sur les résultats, en raison du peu de temps que prennent le broyage et la filtration.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XVIII (5e SÉRIE).

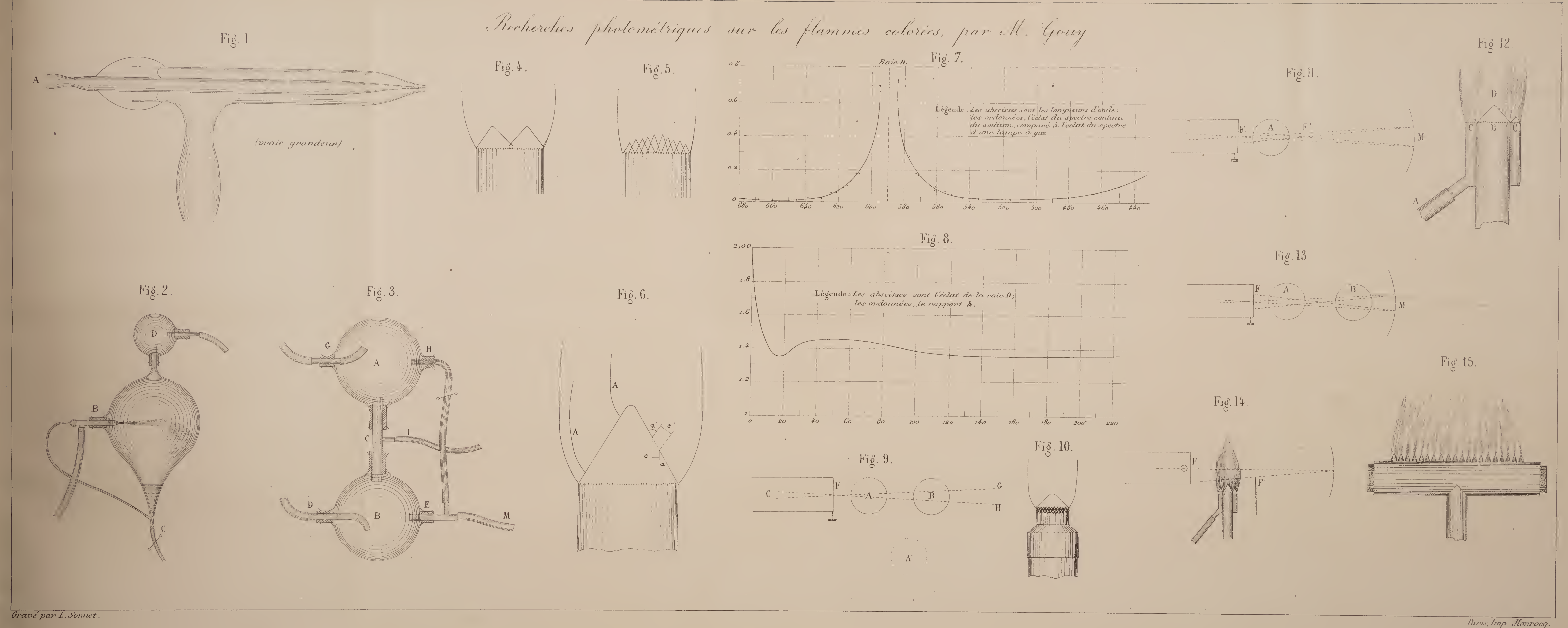
PLANCHE.

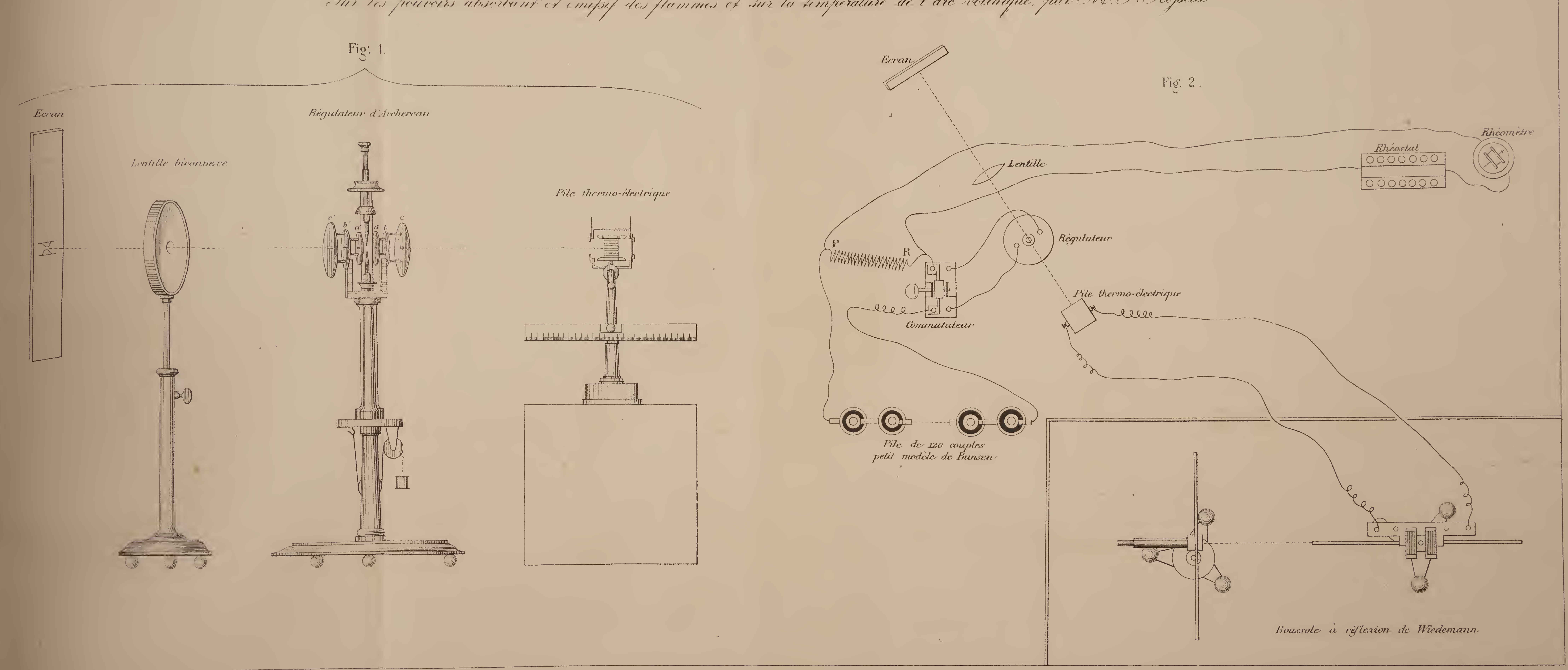
FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XVIII (5e SÉRIE).



5066 Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.

Recherches photométriques sur les flammes colorées, par M. Gouy.




Sur les pouvoirs absorbant et émissif des flammes et sur la température de l'arc voltaïque, par M. F. Rossetti.
Fig. 1.
Ecran
Régulateur d'Archereau
Lentille biconvexe
Pile thermo-électrique
Ecran
Fig. 2.
Lentille
Rhéostat
Rhéomètre
Régulateur
P
R
Commutateur
Pile thermo-électrique
Pile de 120 couples
petit modèle de Bunsen
Boussole à réflexion de Wiedemann